Année 1961 No d' ordre : 128

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d' **INGENIEUR - DOCTEUR**

par

Michel COURTOIS

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Docteur du 3e cycle

PREMIERE THESE

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A L'ETUDE DES GAZ, CO, O_2, et CO_2, ET DE LEURS PRODUITS D'INTERACTION ADSORBES CHIMIQUEMENT SUR L'OXYDE DE NICKEL

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 Juillet 1961

devant la Commission d' Examen :

MM. M. PRETTRE, Président

CH. EYRAUD
S.J. TEICHNER } Membres du Jury

Année 1961 No d' ordre : 128

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d' **INGENIEUR - DOCTEUR**

par

Michel COURTOIS

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Docteur du 3e cycle

PREMIERE THESE

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A L'ETUDE DES GAZ, CO, O_2, et CO_2, ET DE LEURS PRODUITS D'INTERACTION ADSORBES CHIMIQUEMENT SUR L'OXYDE DE NICKEL

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 Juillet 1961

devant la Commission d' Examen :

MM. M. PRETTRE, Président

CH. EYRAUD
S.J. TEICHNER } Membres du Jury

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA.

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD H.	Calcul Différentiel et Intégral
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KUHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie Appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY J.	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER H.	Géologie
VIRET	Géologie
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie

	BRACONNIER	Mathématiques
	EYRAUD Ch.	Chimie Physique appliquée
	JAFFARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
	SARAZIN	Physique nucléaire
	BOIDIN	Botanique

Professeurs sans chaire

MM.	BOUTILLIER	Minéralogie
	MESNARD	Physique
	DREUX	Chimie organique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
	TEICHNER	Chimie industrielle
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PACHECO	Chimie Biologique
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie

Maitres de Conférences

MM.	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	PHILBERT	Physique nucléaire
	BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	PERES	Physiologie
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
Mle.	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme.	ERICSON	Physique générale

Maitres de Conférences adjoints

MM. PIERRON	Chimie
LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550016_0042

A Monsieur le Professeur M. PRETTRE

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

en hommage respectueux
et reconnaissant

A Monsieur le Professeur S.J. TEICHNER

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

Maître de Recherches au C.N.R.S.

en témoignage de mon respect
et de ma gratitude

A mes Parents

A mes Frères

en témoignage

de ma vive affection

INTRODUCTION

Parmi les méthodes spectroscopiques de détermination des structures moléculaires, la spectroscopie infrarouge présente un intérêt particulier en ce qu'elle permet d'étudier les composés dans tous les états de la matière - solide, liquide ou gazeux -. C'est pourquoi elle est actuellement utilisée très largement dans l'étude de la structure des molécules adsorbées physiquement et chimiquement sur les surfaces des solides. En principe l'analyse infrarouge des substances chimisorbées devrait fournir des renseignements précis sur la quantité et la structure des individualités adsorbées. En fait il est très difficile d'atteindre ce but en raison des complications que présentent les systèmes solide-adsorbat auxquelles s'ajoutent les limitations usuelles de toutes les analyses infrarouges - préparation des échantillons, sensibilité de l'appareillage, interprétation des spectres -.

Les premières expériences réussies de spectroscopie infrarouge sur des molécules adsorbées physiquement ont été faites en Russie vers 1949 par YAROSLAVSKY et TERENIN (1) et KURBATOV et NEUIMIN (2) qui utilisaient comme adsorbant du verre poreux à grande surface, travaux qui ont été repris et développés ensuite par de nombreux autres auteurs (3) (4). La première étude directe de chimisorption par spectroscopie infrarouge est probablement celle de EISCHENS et PLISKIN (5) en 1954. Dans ce travail et dans un travail ultérieur (6) ces auteurs ont étudié les spectres infrarouges de l'oxyde de carbone chimisorbé sur des métaux tels que Cu, Pt, Ni et Pd. Ils ont montré l'influence de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction entre les molécules adjacentes chimisorbées sur l'allure des spectres d'absorption. Dans ce but, ils ont suivi la variation du nombre et de l'intensité des bandes dans le spectre infrarouge de l'oxyde de carbone chimisorbé sur Pd et Ni avec l'accroissement ou la diminution du recouvrement de la surface. D'après EISCHENS, une différence dans la vitesse de croissance de plusieurs bandes d'absorption au cours de la chimisorption de CO sur Ni et Pd, indique que la surface est hétérogène et que les premières bandes qui apparaissent sont associées aux liaisons métal-adsorbat les plus fortes. Cette hétérogé-

néité s'expliquerait par la présence à la surface du solide de plusieurs types de sites d'adsorption réagissant séparément au cours de la chimisorption. Pt et Cu ne présentent pas une telle hétérogénéité. Ces travaux ont été effectués en utilisant une cellule d'adsorption étanche au vide poussé, transparente à l'infrarouge et permettant le chauffage de l'échantillon grâce à un microfour placé dans l'axe de la cellule. Ainsi, à l'aide de ce seul appareil, il est possible de préparer l'échantillon "in situ", de le soumettre à l'action des gaz et d'enregistrer les spectres des substances chimisorbées. Le métal est dispersé dans la silice pulvérulente :"Cab-o-sil" et déposé sur une plaque horizontale en fluorine placée à l'intérieur du microfour. Cette disposition de l'échantillon en poudre nécessite, par conséquent, une modification du spectrographe infrarouge afin de rendre verticaux les faisceaux d'analyse et de référence.

EISCHENS et ses collaborateurs ont étendu ensuite leurs travaux à l'adsorption d'hydrocarbures tels que l'éthylène, l'acétylène et le propylène sur métaux ainsi qu'à l'étude de la polymérisation de ces hydrocarbures chimisorbés (7). Ils ont montré, en suivant l'influence d'un traitement préalable de la surface métallique par de l'hydrogène, que l'adsorption de ces substances peut être associative ou dissociative.

YANG et GARLAND (8) ont étudié, en 1957, la chimisorption de CO sur le rhodium. Sur des échantillons, frittés ou pulvérulents, dont la teneur en Rh variait de 2 à 16 %, ces auteurs ont également suivi la variation d'intensité des bandes d'absorption infrarouge au cours de l'adsorption et de la désorption de CO ainsi que l'influence du frittage sur la position de ces bandes. D'après leurs travaux, il apparaît que le CO peut se fixer sur le métal de trois façons différentes : ou bien deux molécules de CO sont liées à un seul atome de Rh, ou bien une molécule de CO se fixe linéairement sur un atome de métal, ou encore une seule molécule de CO est "pontée" c'est à dire liée à deux atomes de Rh. Ces résultats sont en accord avec ceux d'EISCHENS.

PICKERING et ECKSTROM (9) en 1959 dans leur étude de la chimisorption de CO par Rh et Ni, utilisaient la réflexion du rayonnement infrarouge par des miroirs recouverts d'un dépôt de catalyseur dans une cellule à réflexions multiples. Ils ont trouvé des résultats analogues à ceux de

YANG et GARLAND, mais ont constaté en plus que le CO est lié moins fortement au Ni qu'au Rh car la bande d'absorption infrarouge due au CO chimisorbé sur Ni disparaît par mise sous vide de l'échantillon.

Il faut signaler ici l'important travail effectué par TERENIN et ROEV (10) sur l'adsorption d'une autre molécule diatomique : l'oxyde nitrique NO, par les métaux de transition, leurs sels et leurs oxydes.

Mais la technique d'enregistrement des spectres infrarouges des molécules chimisorbées sur la surface des solides fournit également un moyen d'étude des phénomènes d'une importance considérable et notamment de la chimisorption des substances en réaction en présence d'un catalyseur solide (11). Le processus de l'action catalytique ne peut guère être éclairci tant que ne sont déterminés les mécanismes de chimisorption et les facteurs qui les influencent. Grâce à l'emploi de la "cellule in situ" utilisée par EISCHENS, les méthodes infrarouges permettent de suivre la progression d'une réaction. C'est par ce genre d'expérimentation qu'elles peuvent contribuer le plus à l'élucidation du mécanisme de la catalyse. Il est en effet généralement admis qu'un véritable complexe intermédiaire est en équilibre avec les réactifs et les produits de la réaction et qu'il n'existe que pendant le déroulement de la réaction.

Eischens (12) le premier a suivi l'oxydation de CO à 35°C sur un catalyseur appelé "Nickel-Nickel oxyde" du fait de l'incertitude concernant la nature de la surface de ce catalyseur préparé en oxydant un film de nickel par de l'oxygène à 300°C pendant une demi-heure. A côté des deux bandes d'absorption situées à 1540 cm^{-1} et 1388 cm^{-1} dues au CO_2 produit par la réaction puisqu'elles demeurent après la fin de la réaction, la bande à 2193 cm^{-1} observée dans le spectre, est attribuée à un complexe intermédiaire de structure : Ni...O...C...O. EISCHENS le considère comme étant soit CO_2 adsorbé par l'intermédiaire d'un de ses oxygènes, soit CO fixé sur un oxygène adsorbé antérieurement. Dans ce dernier cas, puisque les réactifs sont introduits simultanément dans la cellule, il faut supposer que l'oxygène se chimisorbe plus rapidement que l'oxyde de carbone.

Dans le but d'élucider la nature et le mécanisme de la catalyse hétérogène, la décomposition catalytique de l'acide formique a souvent été

étudiée. Au cours de ces dernières années, différents mécanismes de cette réaction ont été proposés (13) (14), mais aucune conclusion pleinement satisfaisante n'a pu être formulée concernant le problème fondamental qui se résume par l'alternative : la décomposition procède-t-elle par un schéma réactionnel simple ou complexe ?

SACHTLER et FAHRENFORT (15) (16) (17) ont trouvé que le nickel à température ordinaire adsorbe de grandes quantités d'acide formique avec dégagement d'hydrogène. Cette adsorption est accompagnée de la formation de formiate de nickel comme le montrent les spectres d'absorption infrarouge (15). La présence de deux bandes d'absorption à 1575 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} qui restent après évacuation des vapeurs d'acide formique, caractérise le complexe chimisorbé sur la surface du métal. HIROTA, KUWATA et NAKAI (18) ont retrouvé les mêmes résultats dans leur étude de la chimisorption de l'acide formique sur des métaux tels que Cu, Ni, Zn. La signification physique de ces bandes est certaine. Elles représentent l'absorption caractéristique des ions formiates, en raison de l'analogie avec le spectre infrarouge du formiate de nickel solide.

EISCHENS (19) a montré également que dans la décomposition de l'acide formique sur du nickel à basse température et en présence d'un excès de vapeurs d'acide, le spectre infrarouge présente des bandes à 1575 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} caractéristiques de l'ion formiate. Mais, à température ordinaire, en présence de quantités d'acide inférieures à celle nécessaire à la formation d'une monocouche, EISCHENS n'observe aucune des bandes précédentes mais deux autres bandes à 2020 cm^{-1} et 1840 cm^{-1}. Elles sont attribuées à l'oxyde de carbone chimisorbé sous forme "linéaire" : Ni—C≡O et sous forme "pontée" $\begin{matrix} Ni \\ Ni \end{matrix}\!\!>\!C{=}O$. Ceci tendrait à montrer que la décomposition de l'acide formique, chimisorbé à basse température de façon covalente, est une déshydratation. Ce résultat est en accord avec tous les travaux de SUHRMANN et WEDLER (20). La formation de l'ion formiate sur le nickel en présence d'un excès d'acide serait due à l'oxydation du métal par les produits de décomposition de l'acide formique car le spectre infrarouge de HCOOH chimisorbé sur de l'oxyde de nickel présente également les deux bandes caractéristiques à 1575 cm^{-1} et 1360 cm^{-1}. Ainsi la décomposition de l'acide formique se ferait en deux étapes : une déshydratation de l'acide chimisorbé de façon covalente qui

provoquerait une oxydation du nickel, puis la formation de l'ion formiate à la surface du catalyseur.

L'oxydation de l'oxyde de carbone dans un excès d'oxygène suivant la réaction $2\ CO + O_2 \rightarrow 2\ CO_2$ s'effectue rapidement à haute température mais nécessite la présence de certains matériaux de contact pour se réaliser à basse température. Cette combustion est catalysée par une spirale de platine légèrement chauffée ou par du platine spongieux qui devient incandescent au cours de la réaction. En raison de l'importance industrielle de CO et de ses propriétés toxiques, un grand nombre de travaux ont été effectués dans les domaines de la catalyse et de l'adsorption pour rechercher des agents de contact d'oxydation qui seraient efficaces dans un domaine de température beaucoup plus bas que celui de la flamme ou de l'explosion. De telles études ont contribué, de façon importante, à la connaissance de l'adsorption activée, de la nature et de la structure des surfaces "actives" et des "centres actifs", ainsi qu'à l'établissement d'une relation entre l'activité catalytique et l'instabilité du réseau des oxydes métalliques. C'est pourquoi sont connus maintenant de nombreux solides actifs qui catalysent la combustion de CO à des températures inférieures à 100°C et même à la température ordinaire. Les matériaux de contact les plus actifs sont constitués par les oxydes faiblement basiques des métaux lourds tels que Zn, Cu, Pb, Ti, Mn, Fe, Ni, Co, Mo, ainsi que par les oxydes des métaux nobles : Ag, Hg, Pt, Pd. Il est à noter que, parmi tous ces oxydes, ceux du type p : CoO, NiO, MnO_2, Cu_2O, sont les plus efficaces.

DELL et STONE (21), par des mesures calorimétriques, ont étudié le mécanisme d'oxydation de CO sur NiO. Ils ont postulé la formation d'un ion CO_3^- comme étape intermédiaire de la réaction. EISCHENS (12) cependant n'a pu mettre en évidence, au moyen de la spectroscopie infrarouge (12), la formation de ce complexe dans les conditions définies par DELL et STONE. SCHWAB et BLOCK (22), PARRAVANO et BOUDART (23), KEIER, ROGINSKY et SAZAONOVA (24) ont suivi par des études cinétiques, la réaction $CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2$ en présence de NiO pur ou additionné de constituants de valence plus élevée ou plus faible. Le désaccord de certains résultats (22) sur l'ordre de la réaction et sur les énergies d'activation serait dû à la température de la réaction et très probablement au mode de préparation du catalyseur.

L'oxyde de nickel, en effet, peut être préparé soit par décomposition thermique d'un sel oxygéné de nickel, soit par oxydation d'un film de nickel métallique, soit par décomposition thermique de l'hydroxyde de nickel à basse température sous vide poussé (23). L'étude de la chimisorption des réactifs et des produits de la réaction d'oxydation $CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2$ a été faite par des méthodes telles que la gravimétrie, la conductibilité électrique et la calorimétrie (25) et a conduit à montrer l'existence d'une phase intermédiaire telle que l'ion CO_3^-. Nous nous sommes proposé de rechercher une confirmation de ce résultat au moyen de la spectroscopie infrarouge et d'obtenir de nouvelles précisions sur les différentes individualités adsorbées par le catalyseur au cours de la réaction.

Dans un premier chapitre, nous envisageons brièvement la théorie des spectres infrarouges pour les molécules simples et donnons un exemple d'utilisation des spectres de structure fine avant d'indiquer les renseignements que peut fournir l'absorption infrarouge par les phases adsorbées.

Dans un second chapitre, nous décrivons l'appareillage et les techniques utilisés pour effectuer cette étude infrarouge des phénomènes de chimisorption.

Enfin dans un dernier chapitre, nous exposons les résultats que nous avons obtenus et nous proposons une tentative d'explication de ceux-ci.

Le travail que nous présentons a été effectué au laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon et à l'Institut de Recherches sur la Catalyse. Que son Directeur, Monsieur le Professeur Prettre, nous permette de lui renouveler notre profonde gratitude pour la confiance qu'il nous a témoignée et la bienveillance avec laquelle il a suivi nos travaux.

Nous tenons tout spécialement à exprimer notre très sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur Teichner sous la direction de qui ces recherches ont été entreprises et exécutées. Nous le remercions pour l'intérêt qu'il a manifesté au long de ce travail, nous faisant bénéficier de

sa précieuse expérience.

Qu'il nous soit permis également de remercier Messieurs les Professeurs Prettre, Eyraud, Teichner qui nous ont fait l'honneur de présider et constituer notre jury de thèse.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel de la Compagnie Industrielle des Textiles Artificiels et Synthétiques. Nous sommes heureux d'exprimer ici notre reconnaissance à la Direction Générale du C.T.A.

Nous remercions MM. Peyron et Lam Tham Mi pour les conseils et l'aide technique qu'ils nous ont apportés dans l'obtention des spectres infrarouges de structure fine sur le spectrographe à réseau Perkin-Elmer.

Il nous est particulièrement agréable de remercier Monsieur M.V. Mathieu, Chargé de Recherches au C.N.R.S. pour les nombreux et précieux conseils qu'il nous a prodigués.

Que tous nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

CHAPITRE I

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Dès 1881, ABNEY et FESTING ont émis l'hypothèse que les différents groupements fonctionnels, minéraux ou organiques, se caractérisent par des raies d'absorption (ou de réflexion) infrarouge avec assez de netteté pour permettre d'affirmer que l'apparition de certaines d'entre elles correspondent nécessairement à la présence de tel ou tel groupement dans la molécule. Toutes les recherches effectuées depuis lors n'ont fait que confirmer cette donnée fondamentale.

Les spectres des bandes d'absorption s'obtiennent quand la molécule passe d'un état d'énergie moléculaire à un autre état d'énergie plus élevée en absorbant une radiation. La fréquence d'une ligne d'absorption, en cm^{-1}, est donnée par la relation de Bohr

$$\nu = \frac{10^4}{\lambda} = \frac{E' - E''}{hc} \qquad [1]$$

où λ est la longueur d'onde en microns, E' et E" sont les énergies respectives, en ergs, des deux états, h est la constante universelle de Planck et c la vitesse de la lumière. Or l'énergie d'un état moléculaire peut s'écrire sous la forme

$$E = E_e + E_v + E_r + \varepsilon$$

où E_e, E_v, E_r représentent respectivement les énergies électronique, de vibration et de rotation, et ε est un facteur de correction qui rend compte de l'interaction entre les types de mouvement. Chacun de ces trois niveaux énergétiques dépend de la valeur du nombre quantique correspondant et conduit à un spectre spécifique lorsqu'il varie. Seuls les sauts quantiques des énergies de vibration et de rotation donnent naissance à des spectres dans l'infrarouge, les spectres dus à des variations de l'énergie électronique se situant dans l'ultra-violet ou le visible.

L'étude infrarouge dans le présent travail n'ayant porté que sur de petites molécules gazeuses : O_2, CO, CO_2, nous nous limitons dans une première partie à l'étude de la théorie des spectres des molécules diatomiques pour lesquelles une représentation simple permet de faire une étude théo-rique rendant compte des caractères principaux des spectres observés.

Puis dans une deuxième partie, nous donnons un exemple d'utilisation de cette théorie dans l'étude de la structure fine d'une molécule simple telle que l'oxyde de carbone.

Enfin dans une dernière partie nous indiquons les renseignements que la spectroscopie infrarouge est susceptible de fournir dans l'étude des gaz adsorbés sur solide.

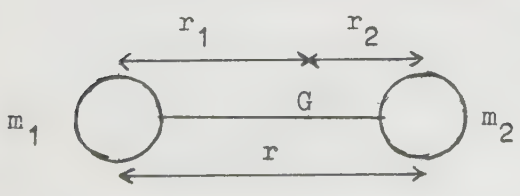
I - Spectres infrarouges des molécules diatomiques

Dans une molécule diatomique deux types de mouvement sont possibles : la rotation de la molécule autour d'un axe, passant par le centre de gravité, perpendiculaire à la ligne joignant les noyaux et la vibration des atomes l'un par rapport à l'autre. Nous allons étudier successivement les spectres de rotation, de vibration et de rotation-vibration.

A) Spectres de rotation

Nous supposons tout d'abord que la molécule n'est animée que d'un mouvement de rotation, c'est-à-dire que la distance entre les noyaux reste constante.

1/ Rotateur rigide



Le modèle le plus simple de molécule diatomique est celui en forme d'"haltère". La masse des atomes m_1 et m_2 est supposée ponctuelle et leur éloignement r constant. Ce système tourne autour d'un axe qui passe par G, centre de gravité défini par

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{et } r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad \text{avec } r_1 + r_2 = r$$

La mécanique classique donne pour l'énergie de rotation E d'un tel ensemble rigide la valeur

$$E = 1/2\ I\omega^2$$

ou ω est la vitesse angulaire et I le moment d'inertie autour de l'axe de rotation.

$$I = \sum_o^i \ m_i r_i^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot r_2 = \mu r^2$$

μ est appelée la masse réduite du système. Ainsi, la rotation de l'"haltère" peut être remplacée par la rotation d'un point massique de masse μ situé à une distance r de l'axe de rotation. Un tel système équivalent est appelé "rotateur rigide simple".

L'équation de Schrödinger

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E - V)\psi = 0 \qquad [2]$$

où ψ représente la fonction d'onde, V l'énergie potentielle, E l'énergie totale du point massique dont les coordonnées sont x, y, z, permet de calculer la valeur propre de l'énergie du rotateur rigide.

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2} \cdot J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot J(J+1) \qquad [3]$$

J représente le nombre quantique de rotation et peut prendre toutes les valeurs entières. Ainsi les états d'énergie forment une suite de niveaux dans chacun desquels l'énergie est proportionnelle au carré du nombre quantique J.

D'après la théorie quantique, l'émission d'un photon se produit lors d'un saut du rotateur d'un niveau d'énergie élevé à un niveau d'énergie plus bas, tandis que l'absorption d'un photon de fréquence propre produit la transition inverse. La fréquence du quantum émis ou absorbé a pour valeur

$$\nu = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc} \qquad [1]$$

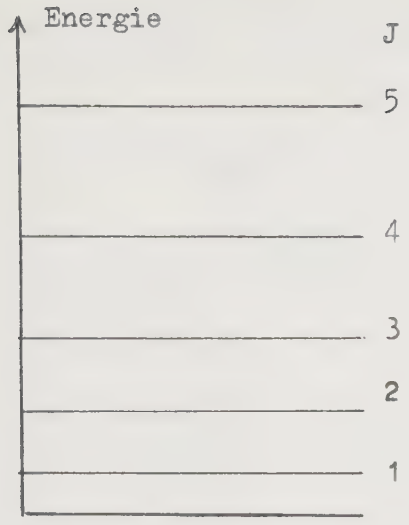


Fig. 1

Donc

$$F(J) = \frac{E}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c\, I} J(J+1)$$

$$= B\,J(J+1) \qquad [4]$$

où la constante $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$ est appelée "constante de rotation".

L'égalité [1] devient :

$$\nu = F(J') - F(J'')$$

$$= BJ'(J'+1) - BJ''(J''+1) \qquad [5]$$

D'après la "règle de sélection" ne sont permis que les transferts d'énergie pour lesquels la variation du nombre quantique est : $\Delta J = \pm 1$

Il en résulte que :

$$J' = J'' + 1 \quad \text{si} \quad J' > J''$$

Donc

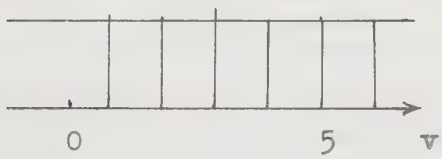
$$\nu = F(J''+1) - F(J'')$$

$$= 2B(J''+1)$$

Comme J'' peut prendre toutes les valeurs entières et représente l'état énergétique inférieur, il peut être remplacé par J et

$$\nu = 2B(J+1) \qquad [6]$$

L'égalité [6] signifie que pour un rotateur rigide simple le spectre se compose d'une suite de lignes distantes d'une valeur constante 2B dont la première possède une fréquence 2B. Les lois électrodynamiques classiques restent valables ici. Tout mouvement intramoléculaire ne conduit à une radiation lumineuse que s'il est accompagné d'un changement du moment dipolaire. Dans le cas des molécules diatomiques constituées de deux atomes différents, il existe un moment dipolaire permanent, car les centres des charges positives et négatives ne coïncident pas.



2/ Rotateur non rigide

En fait, la distance interatomique r n'est pas constante. Elle va croître sous l'action de la force centrifuge créée par la rotation dont

l'énergie E_r augmente. Il en résulte que si la valeur de J croit, celle de B, d'après la relation [6], doit diminuer. Avec une approximation suffisante, on obtient le terme de rotation suivant

$$F(J) = \frac{E}{hc} = B\left[1 - uJ\ (J+1)\right](J+1) \quad [7] \quad \text{avec} \quad u \ll 1$$

Si on pose uB = D, constante appelée "terme centrifuge", il s'ensuit que $D \ll 1$ et que

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

Le rayonnement du rotateur non rigide admet comme fréquence

$$\nu = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \qquad [8]$$

Dans ce cas les lignes dans le spectre ne sont plus équidistantes, mais l'intervalle entre deux lignes va en diminuant quand le nombre quantique de rotation augmente, l'influence de la force centrifuge se faisant plus grande.

B) Spectres de vibration

Nous supposons maintenant que la molécule, toujours représentée par l'haltère, ne tourne plus autour de son centre de gravité mais que les deux atomes vibrent.

1/ Oscillateur harmonique

Le mode de vibration le plus simple est le mouvement périodique des atomes sur la droite de liaison sous forme d'une vibration harmonique. L'éloignement de chaque point massique de sa position d'équilibre est alors une fonction sinusoïdale du temps et peut s'écrire

$$x = x_o \sin 2\pi\nu_s t \qquad [9]$$

x_o représente l'amplitude de la vibration et ν_s la fréquence de la vibration. Comme pour l'haltère rigide en rotation, celui-ci peut être remplacé par un point massique de masse μ vibrant autour de sa position d'équilibre. Un tel système de remplacement est désigné sous le nom d'"oscillateur harmonique". En mécanique classique un tel oscillateur a son mouvement entretenu par une force de rappel F proportionnelle à l'élongation x

$$F = -kx = \mu \frac{d^2x}{dt^2} \qquad [10]$$

Cette équation différentielle est la solution de la fonction [9] dont la fréquence est alors donnée par

$$\nu_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad [11]$$

k est la constante de force dont la détermination à partir des données spectrales est le but principal de la spectroscopie infrarouge car elle décrit le comportement des forces de liaison entre les atomes. L'énergie potentielle de l'oscillateur, d'après les lois de la mécanique classique, est donnée par

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = 2\pi^2 \mu \nu_s^2 x^2 \qquad [12]$$

Cette fonction quadratique par rapport au déplacement de la position d'équilibre est représentée par une parabole (fig. 3 courbe a) dont l'axe est parallèle à celui des énergies croissantes et dont le sommet correspond à la valeur, à l'équilibre, de la distance interatomique r_e. L'équation de Schrödinger [2] donne pour valeur propres possibles de l'énergie de l'oscillateur harmonique

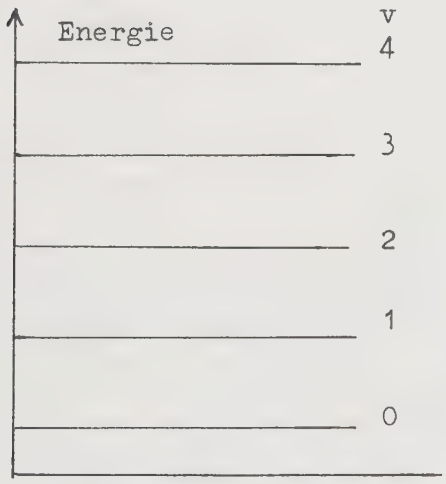


Fig. 2

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} (v+1/2) = h \nu_s (v+1/2) \qquad [13]$$

v représente le nombre quantique de vibration. Il en résulte que les niveaux d'énergie de l'oscillateur sont équidistants (fig. 2). Mais contrairement à la rotation, l'énergie qui correspond au nombre quantique v = o n'est pas nulle mais égale à

$$E(o) = 1/2\ h \nu_s$$

Elle est appelée "énergie du point zéro"

Les termes de l'oscillateur harmonique deviennent

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \frac{\nu_s}{c} (v+1/2)$$

Comme $\frac{\nu_s}{c} = \omega$, ω étant le nombre d'ondes

$$G(v) = \omega (v+1/2) \qquad [14]$$

La fréquence du rayonnement émis ou absorbé par la vibration, dans la mesure où elle est associée à un changement du moment dipolaire, est

$$\nu = G(v') - G(v'')$$

La "règle de sélection" imposant $\Delta v = \pm 1$ et si $v' > v''$

$$\nu = G(v''+1) - G(v'')$$

$$\nu = \omega \qquad [15]$$

Ainsi pour chaque transfert, quelle que soit la hauteur du saut de l'énergie de vibration, un rayonnement de fréquence constante est émis ou absorbé, comme le laissait prévoir l'équidistance des niveaux d'énergie de la fig. 2.

2/ Oscillateur anharmonique

La présence dans le spectre, non pas d'une seule mais de plusieurs fréquences de vibration qui se trouvent dans des rapports entiers, montre que la molécule diatomique ne peut pas être rigoureusement assimilée à un oscillateur harmonique.

D'après les expressions de la force de rappel [10] et de l'énergie potentielle [12], nous voyons que ces grandeurs croissent infiniment avec l'éloignement des deux atomes, ce qui est contraire à l'expérience. La force d'attraction interatomique s'annule pour une distance suffisamment grande et l'énergie potentielle devient constante. La courbe expérimentale est représentée en trait continu sur la fig. 3 (courbe b). Elle diffère d'autant plus de la courbe a qu'elle s'éloigne de la position d'équilibre. Avec une approximation suffisante l'énergie potentielle peut être représentée par l'expression suivante

$$V = fx^2 - gx^3 + \ldots \qquad [16] \quad \text{où} \quad g \ll f$$

La forme graphique de cette nouvelle fonction correspond à la courbe c de la fig. 3. Un oscillateur dont le potentiel vérifie l'équation [16] est dit "oscillateur anharmonique". Son mouvement est la superposition d'une vibration fondamentale d'amplitude et de fréquence connues [9] [11] et de vibrations harmoniques sous forme d'une Série de Fourier

$$x = x_1 \sin 2\pi \nu_s t + x_2 (3+\cos 2\pi \nu_s t) + x_3 \sin 2\pi 3 \nu_s t + \ldots$$

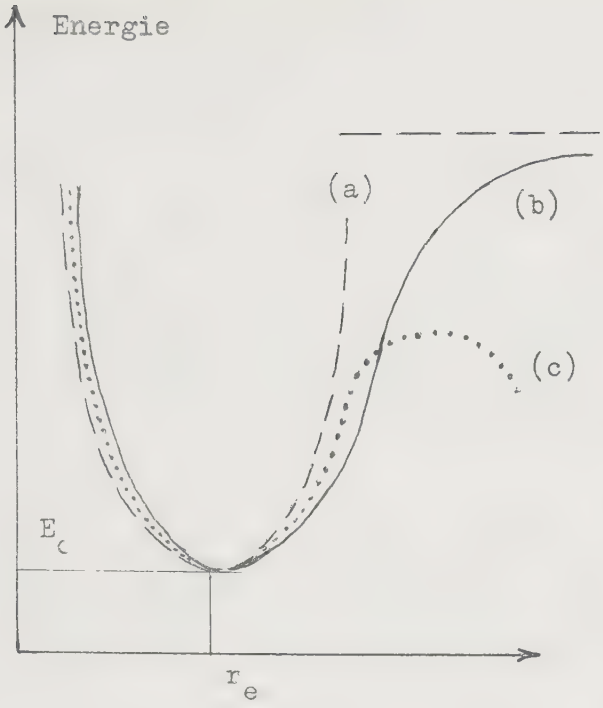


Fig. 3

L'examen par la mécanique quantique de l'oscillateur anharmonique, suivant le nombre de termes correctifs envisagés dans [16], conduit aux valeurs propres de l'énergie de vibration

$$E_v = h\nu_e (v+1/2) - h\nu_e x_e (v+1/2)^2 + h\nu_e y_e (v+1/2)^3 + \ldots.$$

Le terme de vibration devient alors

$$G(v) = \omega_e (v+1/2) - \omega_e x_e (v+1/2)^2 + \omega_e y_e (v+1/2)^3 + \ldots. \qquad [17]$$

avec $\omega_e \gg \omega_e x_e \gg \omega_e y_e$. L'indice "e" indique que toutes ces valeurs se rapportent à des positions d'équilibre. En conséquence les niveaux ne sont plus équidistants, mais se rapprochent lentement avec les valeurs croissantes de v. L'"énergie du point zéro" existe toujours et correspond au terme pour lequel v = o

$$G(o) = 1/2\,\omega_e - 1/4\,\omega_e x_e + 1/8\,\omega_e y_e + \ldots.$$

Ainsi le spectre de l'oscillateur anharmonique va comporter, en plus de la vibration fondamentale, des vibrations harmoniques de fréquences doubles ou triples de la fréquence fondamentale et d'intensités décroissantes. L'étude théorique quantique diffère de celle faite précédemment pour l'oscillateur harmonique par le fait que la "règle de sélection" permet des variations supérieures à $\pm$ 1 du nombre quantique : v = $\pm$ 2, $\pm$ 3, $\pm$.... la probabilité décroissant fortement avec l'augmentation de v. Ces sauts produisent une série de bandes de vibration représentées par les nombres quantiques des états initial et final : 1 - 0, 2 - 0,.... La fréquence de la bande 2 - 0 n'est pas rigoureusement le double de la fréquence fondamentale.

L'écartement de deux bandes voisines, en négligeant les termes du 3ème ordre est

$$\Delta G_{v+1/2} = G(v+1) - G(v)$$

$$G_{v+1/2} = \omega_e - 2\omega_e x_e + 2\omega_e x_e v$$

et
$$\Delta^2 G_{v+1/2} = \Delta G_{v+3/2} - \Delta G_{v+1/2}$$
$$= -2\omega_e x_e$$

Les valeurs des constantes de vibration sont ainsi obtenues directement. Elles mesurent l'anharmonicité de l'oscillateur. ω_e peut être ensuite déterminé en mesurant la fréquence d'absorption d'une bande 1 - 0 par exemple

$$\nu_{abs}^{1-0} = G(1/2) = \omega_e - 2\omega_e x_e$$

Ainsi pour de petites amplitudes, la constante de vibration ω_e correspond à la fréquence de vibration qu'effectue l'oscillateur

$$c\omega_e = \nu_s$$

ce qui permet de calculer, d'après [11] la valeur de la constante de force pour de petits déplacements

$$k = 4\pi^2 \mu c^2 \omega_e^2$$

Cette valeur est toujours un peu supérieure à celle calculée pour un oscillateur harmonique.

En résumé, si une molécule se comporte comme un oscillateur harmonique, la bande unique observée donne directement la fréquence de vibration et la constante de force. Si, au contraire, le spectre révèle un oscillateur anharmonique, la fréquence de vibration pour de petites amplitudes ω_e, l'anharmonicité $\omega_e x_e$ et la constante de force k_e sont calculables à partir du spectre.

C) Spectres de rotation-vibration

Après avoir envisagé successivement la rotation d'une molécule rigide, la vibration des deux atomes ne tournant pas autour d'un axe, nous allons considérer le changement simultané des états de rotation et de vibration. Il est alors nécessaire de traiter l'oscillateur anharmonique comme étant également un rotateur non rigide, ce qui conduit à la notion d'"oscil-

lateur tournant" ou de "rotateur vibrant".

Tant qu'il n'est pas tenu compte de l'interaction entre la rotation et la vibration, l'énergie totale de l'oscillateur tournant se compose de la somme des énergies du rotateur non rigide et de l'oscillateur anharmonique calculées précédemment [8], [20]. Sous chaque niveau de vibration (fig. 2) existe-t-il donc une série de niveaux de rotation (fig. 1). Mais l'interaction des deux mouvements ne peut pas être négligée. Elle provoque une variation de la distance interatomique, ce qui modifie le moment d'inertie et la constante de rotation B. La période de vibration étant beaucoup plus petite que la période de rotation, il est normal de prendre une valeur moyenne de la distance interatomique r représentée par le symbole $\left[\frac{1}{r^2}\right]$. La constante de rotation devient alors

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 c\mu}\left[\frac{1}{r^2}\right]$$

B_v est plus petit que B_e si B_e représente la constante de rotation pour une distance invariable des atomes en équilibre. La différence reste cependant faible. La relation [4] fournit

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c\mu r_e^2} = \frac{h}{8\pi^2 c I_e} = \frac{27{,}986}{I_e} 10^{-40} \text{ cm}^{-1} \qquad [18]$$

La constante B_v, pour un état vibratoire donné par le nombre quantique v a été calculéepar Pauling sous la forme

$$B_v = B_e - \alpha_e (v+1/2) + \ldots.$$

α_e est une constante petite à côté de B_e ce qui indique que la variation de la distance internucléaire est faible. De même

$$D_v = D_e + \beta_e (v+1/2) + \ldots. \qquad \text{avec } \beta_e \ll D_e$$

Le terme de rotation, pour un état donné de vibration, peut s'écrire

$$F_e(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 + \ldots.$$

ce qui permet alors de calculer le terme T de l'oscillateur tournant

$$T = G(v) + F_v(J)$$

$$T = \omega_e (v+1/2) - \omega_e x_e (v+1/2)^2 + \dots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad [19]$$

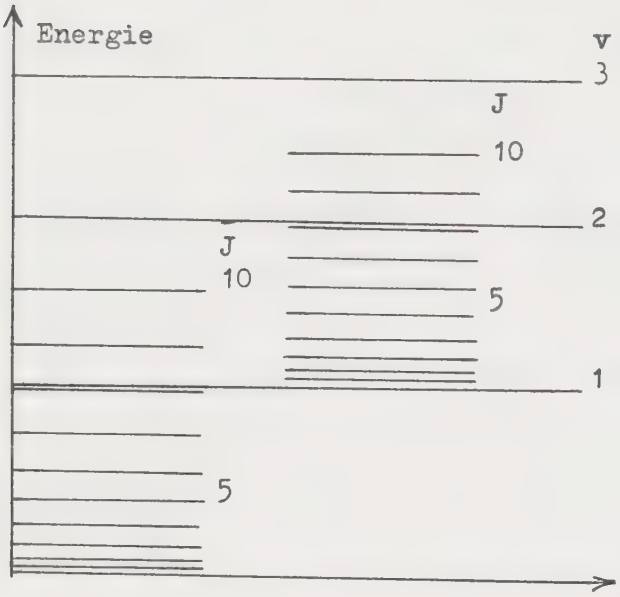


Fig. 4

La fig. 4 représente T. Au-dessus de chaque niveau de vibration, s'élève une série de niveaux de rotation. La distance entre les niveaux de vibration diminue quand v croit tandis que les intervalles des niveaux de rotation augmentent avec J.

La représentation du spectre de l'oscillateur tournant fait appel à la forme de la "règle de sélection" déjà utilisée par l'oscillateur anharmonique $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ et $\Delta J = \pm 1$.

En négligeant D_v, la fréquence des lignes d'une bande de rotation-vibration est

$$\nu = G(v') - G(v'') + B'_v J'(J'+1) - B''_v J''(J''+1)$$

Si ν_o représente la fréquence d'une vibration pure $(J'=J''=0)$

$$\nu_o = G(v') - G(v'')$$

il en résulte pour $\Delta J = +1$

$$\nu_R = \nu_o + 2B'_v + (3B'_v - B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2 \qquad J=0,1,2,3,\dots$$

et pour $\Delta J = -1$

$$\nu_P = \nu_o - (B'_v + B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2 \qquad J=1,2,3,\dots$$

Ces deux égalités révèlent ainsi la présence de séries distinctes de lignes appelées "branches R et P ". En négligeant l'interaction entre la rotation et la vibration, c'est-à-dire en faisant $B'_v = B''_v = B$

$$\nu_R = \nu_o + 2B + 2BJ \quad \text{et} \quad \nu_P = \nu_o - 2BJ$$

il ressort que ces lignes sont équidistantes et s'étendent pour la branche R

vers les hautes fréquences et pour la branche P vers les basses fréquences. Mais à cause de l'interaction et pour $B'_v > B''_v$ les lignes vont se rapprocher les unes des autres dans la première branche et s'écarter dans la seconde.

II - Application à l'étude d'une structure fine

Le spectre de bande d'une molécule gazeuse permet souvent d'obtenir des renseignements sur sa forme et ses dimensions ainsi que sur les forces qui lient ses atomes entre eux.

Le spectre de CO a été étudié par de nombreux auteurs (26) (27) (28) (29) (30) et des mesures très précises ont pu être obtenues pour les fréquences des lignes dans les bandes fondamentale et harmonique (tableau I). La position des lignes des branches P et R

$$P(J) = E'(J-1) - E''(J)/hc \qquad \text{pour } \Delta J = -1$$

$$R(J-1) = E'(J) - E''(J-1)/hc \qquad \text{pour } \Delta J = +1$$

est obtenue à partir de l'équation [19]

$$P(J) = \nu_o - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2$$

$$R(J-1) = \nu_o + (B'+B'')J + (B'-B'')J^2 \qquad [20]$$

De ces deux équations [20] on tire les relations suivantes :

$$R(J-1) - P(J+1) = 4\,B''(J+1/2)$$

$$R(J) - P(J) = 4\,B'(J+1/2) \qquad [21]$$

$$R(J-1) + P(J) = 2\,\nu_o + 2(B'-B'')J^2 \qquad [22]$$

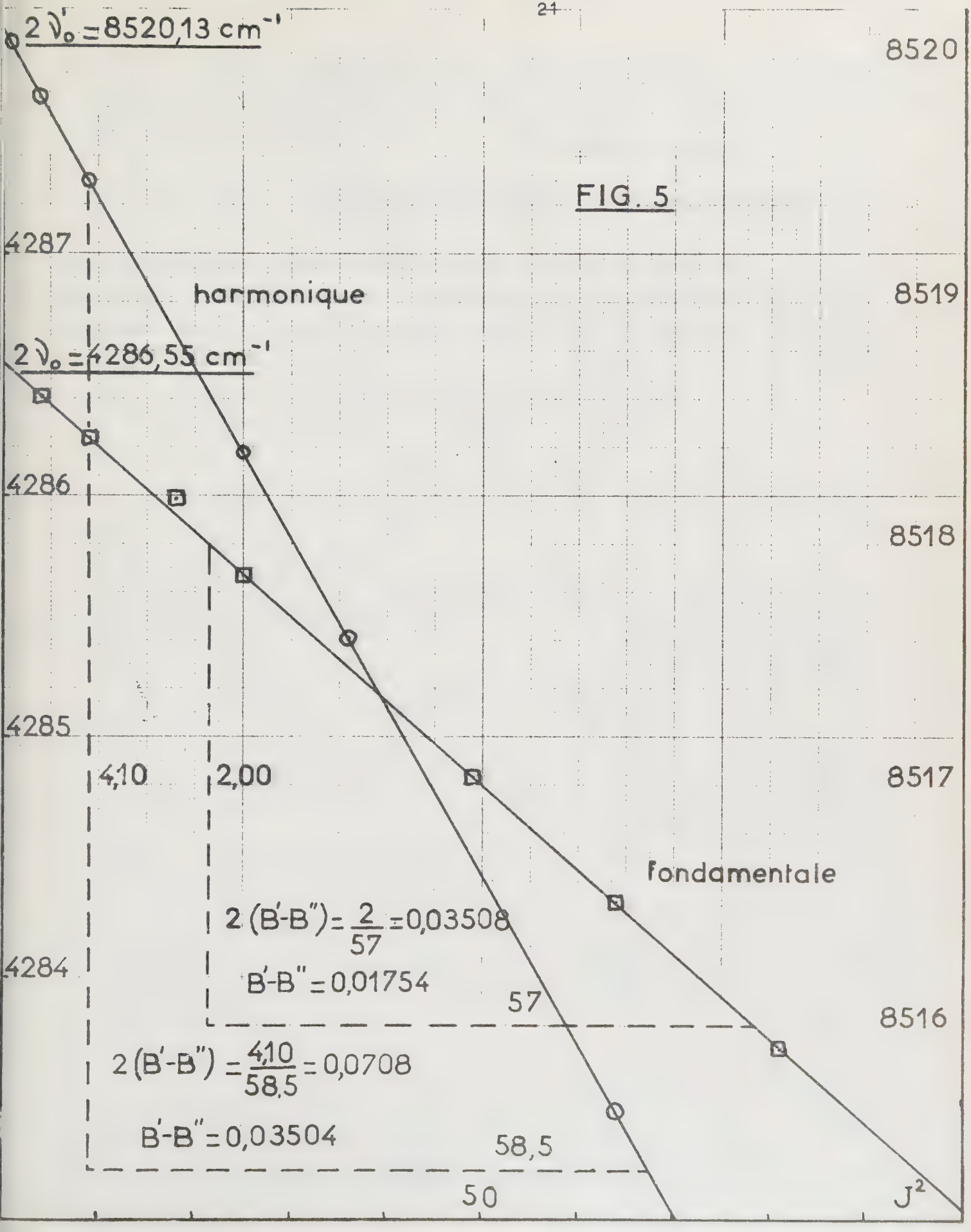
Les valeurs des équations [21] portées en ordonnées en fonction de J donnent des droites dont les pentes sont B' et B'', tandis que celles de l'équation [22] en fonction de J^2 s'alignent sur une droite dont l'ordonnée à l'origine est $2\,\nu_o$ et la pente B' - B''. Les calculs effectués à partir des valeurs du tableau I (31) et à l'aide du graphique de la fig. 5 ont conduit aux valeurs suivantes

$$B' = B'' = 1{,}922523 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_o = 2143{,}27 \text{ cm}^{-1} \quad \text{fondamentale}$$

Tableau I - Fréquences des lignes de rotation dans les bandes de CO -

Identification	bande fondamentale	bande harmonique
P(22)	2050,85	
P(21)	2055,40	
P(20)	2059,91	
P(19)	2064,40	
P(18)	2068,85	4180,26
P(17)	2073,27	4185,28
P(16)	2077,65	4190,23
P(15)	2080,00	4195,10
P(14)	2086,32	4199,92
P(13)	2090,61	4204,66
P(12)	2094,86	4209,33
P(11)	2099,08	4213,94
P(10)	2103,27	4218,48
P(9)	2107,43	4222,95
P(8)	2111,55	4227,35
P(7)	2115,63	4231,68
P(6)	2119,68	4235,95
P(5)	2123,70	4240,14
P(4)	2127,69	4244,26
P(3)	2131,64	4248,32
P(2)	2135,55	4252,30
P(1)	2139,43	4256,22
R(0)	2147,09	4263,84
R(1)	2150,86	4267,54
R(2)	2154,60	4271,18
R(3)	2158,30	4274,14
R(4)	2161,97	4278,23
R(5)	2165,50	4281,66
R(6)	2169,20	4285,01
R(7)	2172,76	4288,29
R(8)	2176,28	4291,50
R(9)	2179,77	4294,63
R(10)	2183,22	4297,70
R(11)	2186,64	4300,69
R(12)	2189,01	4303,62
R(13)	2193,36	4306,47
R(14)	2196,66	4309,24
R(15)	2199,92	4311,95
R(16)	2202,15	4314,59
R(17)	2206,34	4317,14
R(18)	2209,50	4319,63
R(19)	2212,61	4322,05
R(20)	2215,69	4324,39
R(21)	2218,73	4326,66
R(22)	2221,73	4328,85


2 ν'o = 8520,13 cm⁻¹
8520
FIG. 5
4287
harmonique
8519
2 νo = 4286,55 cm⁻¹
4286
8518
4285
4,10
2,00
8517
fondamentale
2 (B'-B") = 2/57 = 0,03508
4284
B'-B" = 0,01754
57
8516
2 (B'-B") = 4,10/58,5 = 0,0708
B'-B" = 0,03504
58,5
50
J²

$\nu'_o = 4260{,}06\ cm^{-1}$ harmonique

$(B'-B'') = -\ 0{,}01750\ cm^{-1}$ α fondamentale

$(B'-B'') = -\ 0{,}03507\ cm^{-1}$ α' harmonique

Détermination des constantes moléculaires

Le centre de la bande de l'oxyde de carbone, dans tous les cas, correspond exactement à la différence entre les énergies de la molécule non tournante aux états initial et final, c'est-à-dire pour la bande fondamentale v" = 0 et v' = 1 et pour l'harmonique v" = 0 et v' = 1.

L'équation [22] permet alors de calculer ω_e et $\omega_e x_e$

$$\nu_o = G(v') - G(v'') = \omega_e - 2\,\omega_e x_e$$

$$\nu'_o = G(v') - G(v'') = 2\,\omega_e - 6\,\omega_e x_e$$

En remplaçant les fréquences ν_o de la fondamentale et ν'_o de l'harmonique par leurs valeurs déterminées graphiquement, les valeurs suivantes sont trouvées

$$\omega_e = 2169{,}83\ cm^{-1}$$

$$\omega_e x_e = 13{,}297\ cm^{-1}$$

D'autre part les valeurs de B_v pour les états normal et excité peuvent s'écrire d'après [25]

$$B_o = B_e + \frac{\alpha_e}{2} = B''$$

$$B_1 = B_e + \frac{3\alpha_e}{2} = B' \qquad \text{fondamentale}$$

$$B'_1 = B_e + \frac{5\alpha_e}{2} = B' \qquad \text{harmonique}$$

Ainsi

$$B'-B'' = B_1 - B_o = \alpha$$

D'où

$$\alpha = -\ 0{,}01750$$

et $$B_e = B'' - \frac{\alpha}{2} = 1{,}922523 + \frac{0{,}01750}{2} = 1{,}931273\ cm^{-1}$$

L'équation [18] permet d'accéder facilement à la valeur du moment d'inertie I_e et par conséquent au rayon r_e, c'est-à-dire à la distance interatomique

$$I_e = \frac{27,986}{1,931273} \; 10^{-40} \text{ gm.cm}^2$$

$$I_e = 14,5 \text{ gm.cm}^2$$

$$I_e = \mu r_e^2 \quad \text{avec } \mu = \frac{16 \times 12}{28} \cdot \frac{1}{6,0251.10^{23}}$$

Donc $$r_e = \sqrt{\frac{14,4909 \times 10^{-40} \times 28 \times 6,0251.10^{23}}{192}}$$

$$r_e = 1,1283 \; 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\boxed{r_e = 1,1283 \text{ Å}}$$

Calcul de la constante de force

Sachant que $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ la valeur de la constante de force peut être calculée par l'expression

$$k = 4\pi^2 \mu \nu_o^2 \quad \text{avec} \quad \nu_o = c\omega = 2,99776 \; 10^{10} \times 2143,27$$

$$= 6,425 \; 10^{13} \text{ sec.}^{-1}$$

d'où $$\boxed{k = 1,8529 \; 10^{-6} \text{ dynes/cm}}$$

Le tableau II permet de comparer les différentes valeurs obtenues à partir des fréquences du tableau I avec les plus récentes valeurs obtenues (32) à partir de mesures plus précises des fréquences des lignes et sans négliger les termes en D_v.

Etant donné le faible écart constaté, il est donc justifiable de négliger le facteur de correction D_v.

Tableau II

Valeurs de la littérature	Valeurs calculées
$B_o = 1{,}922521\ cm^{-1}$	$B' = B'' = 1{,}922523\ cm^{-1}$
$B_2 - B_o = -\ 0{,}035008\ cm^{-1}$	$B' - B'' = \alpha' = -\ 0{,}03507\ cm^{-1}$
$B_e = 1{,}931285\ cm^{-1}$	$B_e = 1{,}931273\ cm^{-1}$
$\alpha_e = 0{,}017535$	$B' - B'' = \alpha = -0{,}01750\ cm^{-1}$
$\omega_e x_e = 13{,}295$	$\omega_e x_e = 13{,}297\ cm^{-1}$
$\omega_e = 2169{,}829$	$\alpha_e = 2169{,}83\ cm^{-1}$

III - Spectroscopie infrarouge des gaz adsorbés sur solides

La distinction habituelle entre l'adsorption physique et la chimisorption est maintenue dans ce qui suit bien qu'il devienne de plus en plus évident que dans certains cas il n'existe pas de critères suffisamment nets permettant de faire une discrimination entre les deux types d'adsorption

1/ Adsorption physique

Quand une molécule gazeuse s'approche de la surface d'un solide il se produit une interaction entre la molécule et la surface, l'énergie d'interaction U(r) étant une fonction de la distance r de la surface. Sans tenir compte de sa forme fonctionnelle, U(r) satisfait aux conditions suivantes

$U = o$ pour $r = \infty$

$U \rightarrow \infty$ pour $r \rightarrow o$

Si le minimum d'adsorption dans la courbe potentielle, U(r) étant tracé en fonction de r, est situé à des valeurs de r où il n'y a pratiquement pas de recouvrement entre les fonctions d'onde des molécules adsor-

bées et le réseau du solide, l'adsorption physique se produit. Dans ce cas les effets perturbateurs de la surface sur les molécules adsorbées peuvent se manifester de la façon suivante:

1- Les forces de surface déforment plus un côté de la molécule adsorbée que l'autre. Cette asymétrie induite peut alors se manifester par l'apparition de nouvelles bandes dans le spectre de l'adsorbat, c'est-à-dire des bandes qui, pour des raisons de symétrie, sont interdites dans le spectre de la molécule d'adsorbat non perturbée. Cet effet est particulièrement marqué dans le cas de molécules très symétriques où la dégénérescence des vibrations peut être soit réduite, soit même complètement détruite.

2- Le passage de la phase gazeuse à une phase condensée s'accompagne toujours d'une diminution des fréquences des bandes correspondantes. Puisque dans l'adsorption physique les effets perturbateurs des forces de surface sur la molécule d'adsorbat sont comparables à ceux des molécules environnantes dans l'état dissous, les déplacements de fréquence devront être du même ordre de grandeur que ceux observés en passant de l'état gazeux à l'état liquide. La grandeur du déplacement pourrait, peut-être, servir à distinguer, dans les cas douteux, les deux types d'adsorption.

3- Par une étude thermodynamique statistique, un modèle moléculaire peut-être choisi et différentes quantités thermodynamiques sont calculées pour certains degrés admis de liberté de la molécule adsorbée. On peut s'attendre à ce que l'étude de la forme des bandes et en particulier de la résolution fine donne des informations directes sur les degrés de liberté des molécules à l'état adsorbé, permettant ainsi d'en déduire le nombre de degrés de liberté perdus par l'adsorbat en passant de la phase gazeuse à la phase adsorbée.

4- Les études statistiques et thermodynamiques de la phase adsorbée négligent presque invariablement la perturbation de l'adsorbant créée par l'adsorbat. Cet effet doit être facilement décelable spectroscopiquement si la surface possède des groupements fonctionnels terminaux, comme les groupements

OH sur une surface de silice. Ainsi, quand une molécule est adsorbée près d'un de ces groupements, les atomes de celui-ci ont leur mouvement perturbé ce qui provoque un déplacement de la fréquence de vibration caractéristique du groupement.

2/ Chimisorption

Si le minimum dans la courbe U(r) se situe à des valeurs suffisamment petites de r pour que le recouvrement des fonctions d'onde ne puisse pas être négligé, la chimisorption se produit. Dans ce cas, les forces qui retiennent les molécules sur la surface sont de nature différente et résultent de la formation de nouvelles liaisons. Il est intéressant de se demander quelles contributions peut apporter la spectroscopie infrarouge à l'étude des problèmes que pose la chimisorption.

1 - Hétérogénéité de la surface

La propriété la plus importante de l'adsorption est certainement les caractères énergétiques du processus. Les chaleurs différentielles de chimisorption diminuent avec l'accroissement du recouvrement de la surface, cette variation étant très complexe dans quelques cas. Cette décroissance de la chaleur a été attribuée à l'hétérogénéité de la surface (33) et aux interactions répulsives entre les espèces adsorbées (34). Puisque ces interactions ne sont jamais importantes, il semble donc que, dans le cas où il y a une diminution importante de la chaleur, celle-ci soit due à l'hétérogénéité de la surface. Suivant la nature de la surface, la spectroscopie infrarouge donne trois types différents de spectres:

- avec l'accroissement du recouvrement, toutes les bandes peuvent croître en intensité de manière comparable. Ceci implique que la position des bandes n'est pas une fonction de la force de liaison et que le spectre à bandes multiples n'est pas dû à l'hétérogénéité de surface.

- l'intensité de chaque bande peut augmenter de manière différente mettant en évidence une surface hétérogène. Dans ce cas les bandes qui apparaissent les premières sont associées aux molécules d'adsorbat les plus fortement fixées.

- Enfin, il se peut qu'avec l'augmentation du recouvrement, de nouvelles bandes apparaissent tandis que celles formées à faible recouvrement disparaissent. Ce phénomène indiquerait que la structure de l'adsorbat est une fonction du recouvrement.

2 - Mécanisme de la chimisorption

Durant la chimisorption l'adsorbat peut subir des changements chimiques qui résultent habituellement de sa dissociation en fragments indépendants. Par conséquent, toute discussion du mécanisme de la chimisorption doit tenir compte non seulement de la nature de la liaison de surface, mais aussi de la nature des nouvelles espèces chimiques formées durant la chimisorption. Et c'est dans ce domaine que la spectroscopie infrarouge peut être la plus utile car elle doit permettre de déceler la formation, en cours de réaction, d'individualités adsorbées qui n'existent plus à la fin de la réaction.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Avant toute étude d'adsorption physique ou chimique par un solide, il est nécessaire d'effectuer au préalable un dégazage complet de la surface de l'échantillon en le soumettant à l'action du vide à une température plus ou moins élevée. D'autre part certains échantillons solides ne doivent pas être mis en contact avec l'air pendant et après leur élaboration ainsi que pendant toutes les manipulations sous peine de voir leurs propriétés complètement modifiées. C'est le cas, qui nous intéresse ici, de l'oxyde de nickel stoechiométrique jaune-vert. Ce composé est préparé par dissociation à 200°C de l'hydroxyde de nickel vert sous une pression de l'ordre de 1.10^{-6} mm de Hg. (24) et ses propriétés, notamment sa couleur qui passe du vert au noir, sont modifiées dès qu'il est au contact d'oxygène sous une pression d'environ 10^{-3} mm Hg. Il a donc été nécessaire, avant toute étude infrarouge de la réaction d'oxydation de CO en présence de cet oxyde de nickel, de réaliser une cellule d'analyse qui réponde à certaines spécifications. Elle doit:

- posséder une bonne transparence à l'infrarouge et être de dimensions suffisamment réduites pour être placée dans le spectrographe Perkin-Elmer modèle 21 dont nous disposons.

- être étanche afin de pouvoir y réaliser un vide poussé

- être démontable pour permettre le remplacement de l'échantillon

- posséder, à l'intérieur, un four électrique permettant d'éffectuer les traitements thermiques "in situ"

- résister à la chaleur dégagée par le chauffage de l'échantillon

De plus, il s'est avéré indispensable d'étudier un mode de préparation engendrant l'échantillon sous une forme qui permette d'effectuer, par la suite, l'adsorption de gaz et l'enregistrement du spectre infrarouge. Dans ce dernier but, l'échantillon doit être maintenu verticalement dans la cellule afin d'être traversé par le faisceau horizontal du spectrographe.

Après avoir montré successivement comment nous avons résolu ces problèmes fondamentaux, nous décrivons l'appareillage annexe utilisé ainsi que les différentes méthodes adoptées pour l'étude de la nature et des propriétés de l'échantillon solide.

I - Cellule d'analyse infrarouge

Plusieurs types de cellule ont été décrits dans la littérature (34). Ces cellules, comme celle construite par LONGWORTH et MORAWETZ (35) ne peuvent pas être utilisées sous vide ou en atmosphère contrôlée. OLSEN (36), le premier, a réalisé une cellule infrarouge qui permet d'accéder à des températures de l'ordre de 300°C sous pression réduite. Elle comprend un corps métallique aux extrémités duquel sont appliquées les fenêtres en fluorine au moyen d'une bague filetée. Un joint torique assure l'étanchéité entre le métal et CaF_2. En raison des difficultés de dégazage des parois métalliques, ce type de cellule ne convient pas à une étude de chimisorption.

Pour remédier au problème de l'échauffement des fenêtres de la cellule pendant le chauffage de l'échantillon et du dépôt de la poudre du catalyseur sur un support, EISCHENS (6) (7) a disposé verticalement une cellule en pyrex. De cette façon, l'échantillon est déposé sur une plaque horizontale en fluorine et les dimensions de la cellule ne sont plus limitées par la longueur du faisceau infrarouge horizontal disponible entre la source et l'analyseur du spectrographe. Pour cela, cet auteur monte une source infrarouge additionnelle comprenant un globar et un miroir sphérique qui focalise le faisceau vertical sur l'échantillon de la cellule. Un miroir à 45° placé après la cellule, ramène à l'horizontal le faisceau à l'entrée de l'analyseur. VRATNY et GRAVES (37) ont réalisé, tout récemment, une cellule de

petites dimensions capable de travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée à des températures allant jusqu'à 500°C. Son principal inconvénient est l'absence de commodité dans le remplacement de l'échantillon car le corps de la cellule n'est pas démontable. L'accès au four intérieur se fait par l'une des extrémités après avoir décollé la fenêtre. Comme aucune de ces cellules ne répond exactement à nos exigences, nous avons dû en imaginer et en construire une dont le schéma est indiqué sur la figure 6.

A/ Description de la cellule

Pour la construction du corps de la cellule, notre choix s'est porté sur le pyrex en raison de son prix de revient peu élevé comparé à celui du quartz, de sa bonne résistance à la chaleur et aux efforts mécaniques, de sa facilité de travail ainsi que de son faible pouvoir adsorbant vis-à-vis des gaz. Cette cellule démontable est constituée essentiellement d'un four cylindrique intérieur de 30 mm de long et 21 mm de diamètre et d'une enceinte externe cylindrique de 110 mm de long et 35 mm de diamètre composée de deux parties reliées entre elles par l'intermédiaire d'un rodage réfrigéré. Le refroidissement du rodage par une circulation d'eau évite, pendant le chauffage du four, un ramollissement exagéré de la graisse (Apiezon N ou Apiezon T) qui entrainerait soit des fuites par formation de stries dans la graisse, soit un grippage.

Le four est simplement constitué par un fil de Kanthal de résistance 23Ω/cm bobiné sur le cylindre en pyrex de 21 mm de diamètre qui est soudé à la paroi de la cellule solidaire du rodage mâle (fig. 6). Le bobinage a une longueur de 30 mm environ et comporte une dizaine de spires non jointives. Les deux extrémités de la résistance sont reliées chacune à une tige en tungstène qui sort par l'un des ergots E_1 et E_2. La résistance du four prise à la sortie de ces deux tiges est de 25Ω environ. A l'intérieur du cylindre sur lequel est bobiné le fil de Kanthal, est soudé un tube de pyrex de section légèrement inférieure dont l'une des extrémités arrive au milieu du four. Un anneau mobile de même section peut coulisser à frottement doux dans la partie terminale du four et sert à maintenir l'échantillon solide, sous forme d'une pastille ronde, appliqué verticalement contre l'extrémité du tube fixe (fig. 7). Pour éviter une aspiration de l'échantillon hors du four au moment de la mise sous vide de la cellule, la partie du

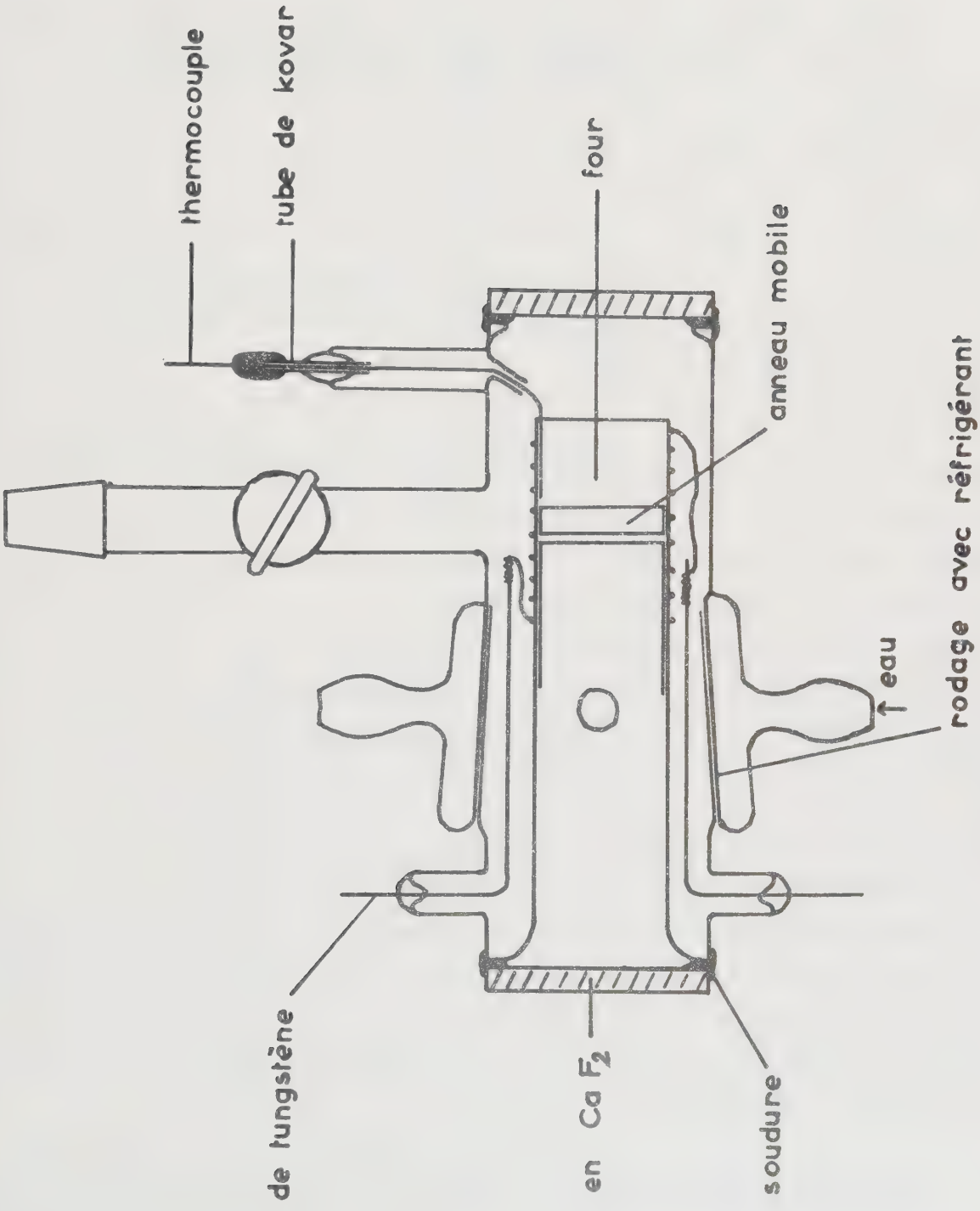


FIG. 6 - Schéma de la cellule d'analyse

support du four comprise entre le bobinage et la soudure de fixation est percée de trous qui permettent le départ de l'air se trouvant dans cette partie de la cellule.

La température du four est contrôlée par un thermocouple qui commande un régulateur électronique "type Servotherm" utilisable dans un domaine de température 0-600°C avec le thermocouple chromel-alumel. Les fils du thermocouple entrent par deux tubes de Kovar latéraux et l'étanchéité est assurée par une soudure à l'étain. Le problème de la détermination suffisamment précise de la température de l'échantillon pose quelques difficultés. La solution habituelle qui consiste à introduire directement la soudure du thermocouple dans la pastille de produit n'est pas applicable ici à cause de la faible épaisseur de cette dernière. Lorsque la soudure est placée le plus près possible de la paroi du four et de la pastille, la température est très différente de la température réelle. En effet un chauffage sous vide (10^{-6} mm Hg) de l'hydroxyde de nickel, alors que la température indiquée par le thermocouple est de 200°C, provoque sa transformation en nickel métallique, réaction qui ne se produit qu'à partir de 250°C. Afin de déterminer au moyen du thermocouple la température réelle de l'échantillon, un feuillard de cuivre de faible épaisseur (fig. 7) a été placé entre les deux cylindres de pyrex qui constituent l'un la paroi du four, l'autre le support de l'échantillon. Cette plaque de cuivre homogénéise la température en supprimant les gradians de température entre chaque spire de bobinage. D'autre part, le chauffage de l'échantillon, qui se trouve en contact direct avec la paroi du four, ne peut se faire que par rayonnement de la résistance chauffante et principalement par conduction à travers les parois du four et la pastille, puisque ce chauffage s'effectue sous vide. Pour que la soudure du thermocouple soit chauffée de la même manière, c'est-à-dire par rayonnement et par conduction, elle a été introduite dans un petit bloc d'alumine qui vient s'appliquer sur la paroi du four (fig. 7), permettant ainsi à l'alumine et par suite à la soudure du thermocouple d'être à une température très voisine de celle de l'échantillon.

Enfin à chacune de ses extrémités, la cellule possède une fenêtre de 35 mm de diamètre et de 4 mm d'épaisseur en fluorine, matériau transparent à l'infrarouge jusque vers 10 μ, soit 1000 cm^{-1} (fig. 8). Pour fixer ces fenêtres il a fallu mettre au point un procédé de soudure qui soit

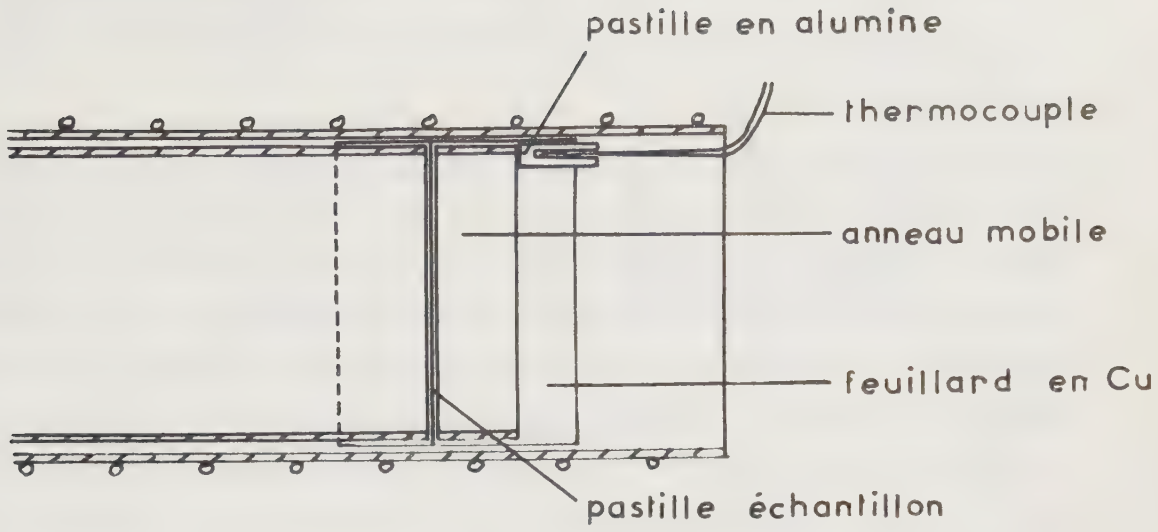


FIG. 7 Coupe verticale du four

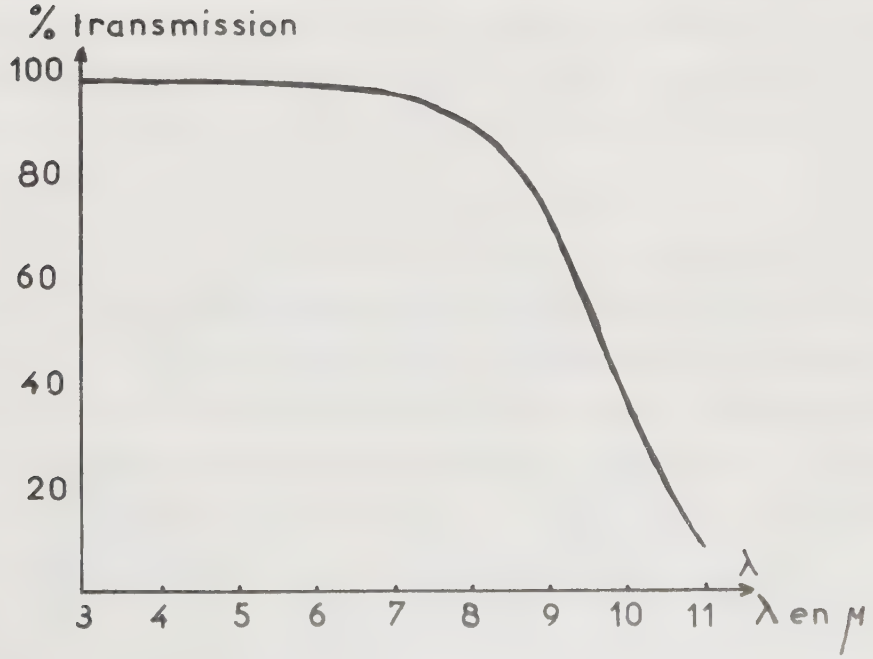


FIG. 8 Transmission dans l'I.R. de CaF_2 sous 5,5 mm. d'épaisseur.

étanche à des pressions de l'ordre de 10^{-6}mm de Hg nécessaires pour la réaction de dissociation et l'étude de l'adsorption des réactifs gazeux et qui soit également résistante à la chaleur. Dans ce but, différents matériaux ont été essayés pour sceller les fenêtres qui sont encastrées comme l'indique la fig. 9a.

Les premiers essais ont été effectués avec du chlorure d'argent en poudre (38). Ce type de soudure a été abandonné pour deux raisons. D'une part il nécessite deux chauffages : le premier à 600°C pour argenter les surfaces de la cellule et des fenêtres afin d'améliorer l'adhérence du chlorure d'argent, le deuxième à 450°C pour effectuer la soudure par fusion de la poudre de chlorure d'argent. D'autre part la différence importante entre les coéfficients de dilatation du pyrex et de la fluorine (23.10^{-6} pour CaF_2 et 3.10^{-6} pour le pyrex) provoque soit la rupture de la fenêtre, soit le décollement de la soudure malgré un chauffage et un refroidissement très lents ainsi qu'une disposition légèrement différente de la fenêtre par rapport au corps de la cellule (fig. 9b).

D'autres produits qui ne nécessitent pas un chauffage à des températures aussi élevées et qui possèdent une plus grande plasticité ont été envisagés, tels que la résine glycérophtallique qui correspond à la résine "Glyptal" utilisée par YANG et GARLAND (8), les résines polyesters et l'Araldite. La tension de vapeur beaucoup trop élevée de toutes ces résines s'est révélée incompatible avec la nécessité de réaliser un vide poussé dans la cellule.

Finalement la soudure a été réalisée avec une cire spéciale pour les faibles pressions : la "W.E.Wax N°6", fabriquée par "Edwards High Vacuum Ltd" Sussex, qui possède une tension de vapeur négligeable. Le mode opératoire adopté pour effectuer la soudure est le suivant. La cire réduite en poudre est placée sur le pourtour de la pastille de fluorine placée horizontalement dans un four dont la température est ensuite élevée lentement vers 120°C, température de fusion de la cire. Celle-ci, après refroidissement à la température ambiante, forme un anneau de soudure solide collé à la fluorine. Le corps de la cellule est ensuite placé verticalement de façon que l'extrémité rodée vienne s'appliquer exactement sur le cordon de soudure. La température du four est montée à nouveau à 120°C pour que la cire fondue vienne

FIG. 9 Soudure des fenêtres

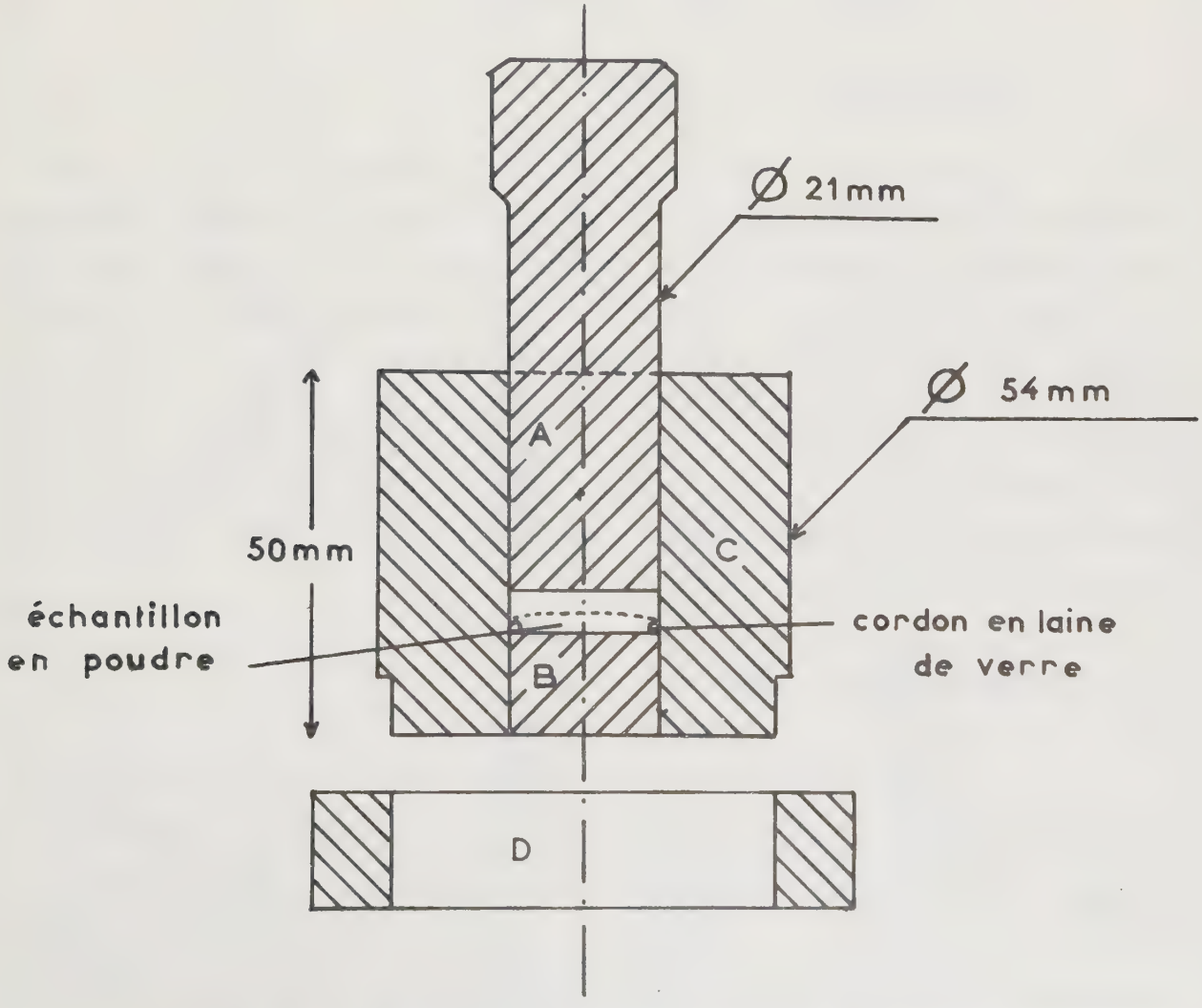


FIG. 10 Schéma de la matrice (coupe)

se coller sur le pyrex. La soudure ainsi obtenue est homogène et résistante. Il est nécessaire d'effectuer très lentement toutes les variations de température pour éviter les chocs thermiques. Le point de ramollissement de cette cire se situant vers 90°C, il est nécessaire de ventiler l'extérieur de la cellule pendant la durée de chauffage du four intérieur afin d'éviter une élévation de température trop importante des fenêtres et de la cire dont le ramollissement risquerait de créer des fuites.

Le robinet placé sur la tubulure latérale isole l'intérieur de la cellule du reste de l'appareillage pendant son transport sur le spectrographe et la prise du spectre. Le rodage conique sert au branchement de la cellule sur le reste de l'appareillage.

B/ Performances de la cellule

1 - Transparence à l'infrarouge

Après avoir réduit la pression à l'intérieur de la cellule à quelques 10^{-6} mm de Hg, celle-ci a été placée dans le faisceaud'analyse du spectrographe. Le spectre obtenu est représenté par la courbe 2 de la fig.11. La transparence de valeur moyenne 60 % serait gênante par la suite dans l'emploi de cette cellule pour l'étude infrarouge de l'oxyde de nickel qui possède déjà un fort pouvoir absorbant. Une seconde cellule a donc été construite dont la transparence, sensiblement identique à celle de la première, est représentée par la courbe 1 de la fig. 11. Cette cellule de "référence" permet ainsi de compenser l'absorption propre de la cellule d'analyse comme le montre la courbe 3 de la fig. 11.

2 - Etanchéité au vide

Un dégazage des cellules a tout d'abord été fait pendant 48 h avant d'entreprendre les essais de vide statique. La partie de l'appareillage servant à ces essais comprend la jauge d'ionisation pour la mesure des faibles pressions et le piège à azote liquide dont le niveau est maintenu constant pendant toute la durée des expériences. Le Tableau II indique la variation de la pression en fonction du temps dans la partie de l'appareillage comprenant exclusivement la jauge d'ionisation et le piège(colonne I)

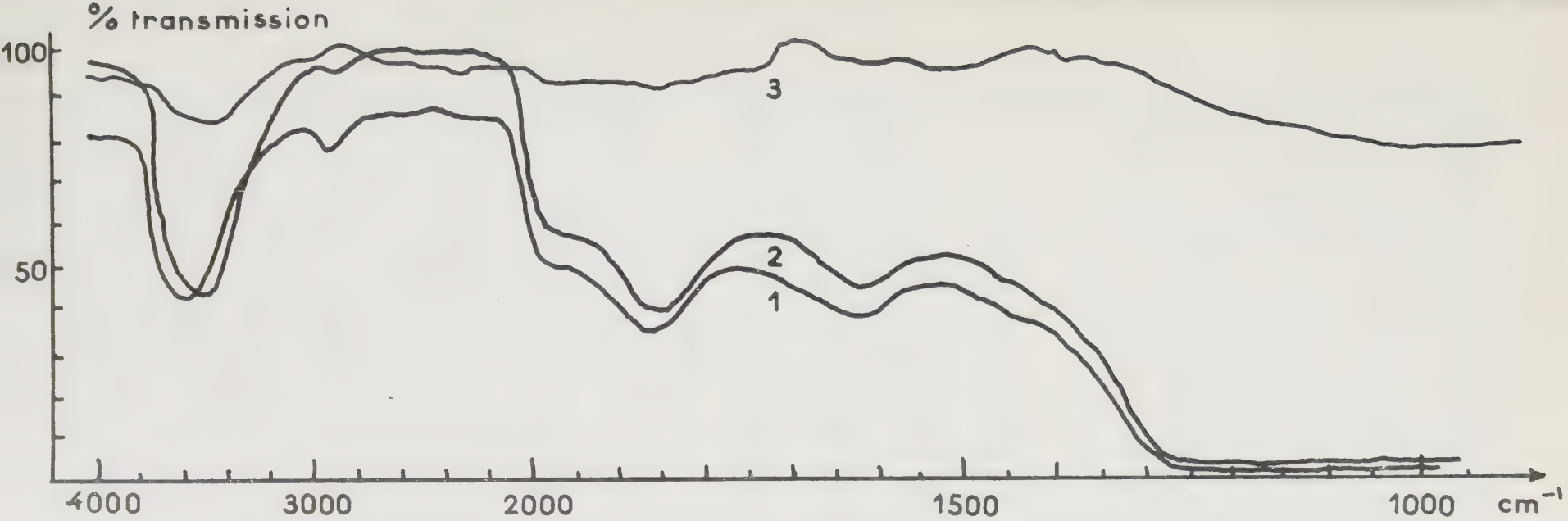

% transmission
100
50
3
2
1
4000
3000
2000
1500
1000
cm⁻¹

FIG 13

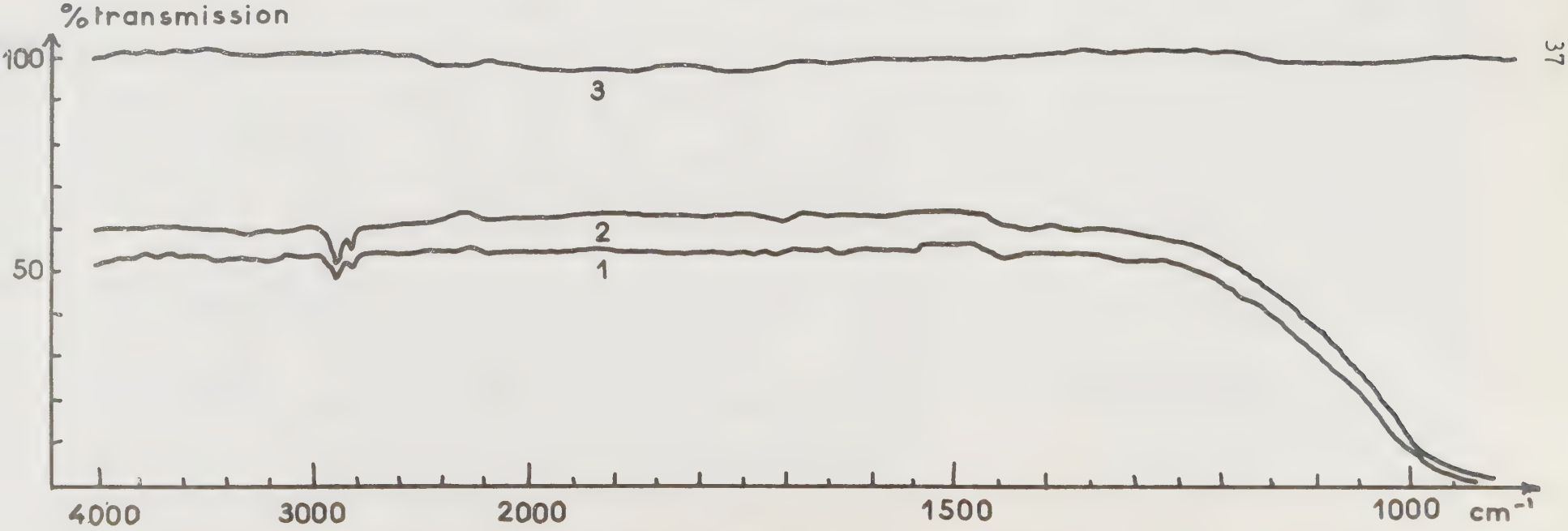

% transmission
100
50
3
2
1
4000
3000
2000
1500
1000
cm⁻¹

FIG 11

TABLEAU II

Appareillage I		Cellule d'analyse II				Cellule de référence III			
		Expérience 1		Expérience 2		Expérience 1		Expérience 2	
Durée	Pression 10^{-6} mm Hg	Durée	Pression 10^{-6} mm Hg	Durée	Pression 10^{-6} mm Hg	Durée	Pression 10^{-6} mm Hg	Durée	Pression 10^{-6} mm Hg
	0,9		0,4		0,5		0,6		0,5
1 min.	1,9	1 min.	2,2	1 min.	1,8	1 min.	3,0	1 min.	1,6
3 "	3,0	3 "	4,2	3 "	3,3	3 "	5,4	3 "	2,7
5 "	3,6	5 "	5,3	5 "	4,1	5 "	7,0	5 "	3,3
8 "	4,1	8 "	6,2	8 "	4,9	8 "	7,8	8 "	3,9
10 "	4,3	10 "	6,8	10 "	5,0	10 "	8,2	10 "	4,1
15 "	4,4	15 "	7,6	15 "	5,5	15 "	8,6	15 "	4,4
25 "	4,5	20 "	7,0	20 "	5,4	20 "	8,8	20 "	4,5
30 "	4,5	30 "	6,9	3 h	4,8	25 "	8,7	30 "	4,5
40 "	4,4	40 "	6,7	4 h	4,8	30 "	8,7	40 "	4,5
50 "	4,3	50 "	6,3	5 h	4,7	45 "	9,0	50 "	4,5
1 h	4,3	1 h 15	6,0	21 h	3,8	1 h 30	8,7	1 h	4,5
		1 h 30	6,0			18 h30	8,4	2 h	4,6
								3 h	4,6
								18 h	4

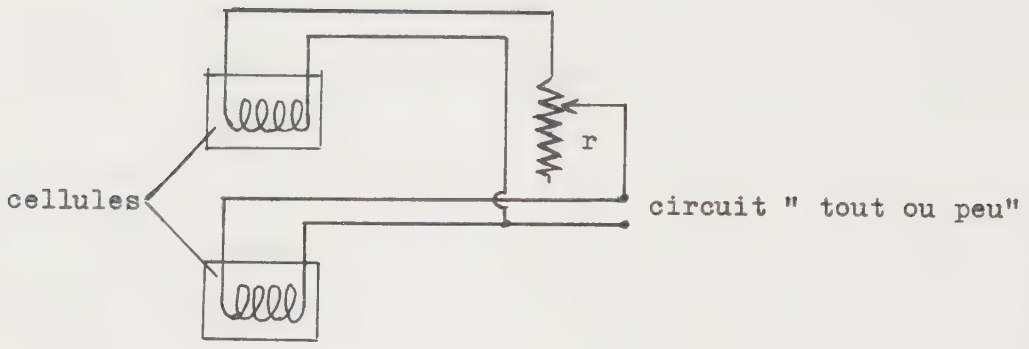
puis en mettant en communication cette partie avec chacune des deux cellules (colonnes II et III). Le dégazage du robinet d'isolement, qui ne peut être complet, se poursuit à chaque manipulation en créant une pression résiduelle et explique les pressions légèrement différentes entre les expériences 1 et 2 . D'autre part la diminution de pression observée au cours du temps est due au lent pompage de la jauge d'ionisation. D'après ces expériences, il ressort que ces cellules sont capables de conserver une pression de 4 - 5 . 10^{-6} mm de Hg pendant 24 h environ à condition d'avoir effectué un bon dégazage des robinets des cellules. Il est à noter que ce dernier ne peut être parfait car à chaque prise de spectre, une des voies de ces robinets remet une partie de la graisse en contact avec l'air.

3 - Essais de chauffage

Ces essais n'ont évidemment qu'une valeur d'indication des possibilités de chauffage des cellules car la température maximum du four dépend de la tension du courant, de la nature, de la grosseur et de la longueur du fil de bobinage. Cependant la grosseur du fil est limitée par la rigidité qui en résulte et ne peut dépasser une certaine limite. Le tableau III indique l'ordre de grandeur des températures en °C atteintes pour différentes intensités. A partir de 2,5 ampères, c'est-à-dire 110°C, il est nécessaire de faire fonctionner les ventilateurs de refroidissement. Les fours des deux cellules sont montés en parallèle et chauffés en "tout ou peu". Les résistances de chauffage ainsi que les pouvoirs calorifiques des deux fours n'étant pas exactement identiques, il est nécessaire d'intercaler sur l'un des circuits de chauffage une petite résistance r additionnelle pour que les deux fours soient à la même température lue sur chacun des thermocouples (voir schéma ci-après).

Tableau III

I	t°C	I	t°C
1	60	3,5	160
1,5	85	4	205
2	100	4,5	235
2,5	110	5	260
3	130		



II - Préparation de l'échantillon

1- Généralités

La préparation de l'échantillon solide, en spectrographie infrarouge, revêt une grande importance car elle conditionne la réalisation d'un projet d'étude spectroscopique. Elle dépend essentiellement de l'état physique du solide :-poudre plus ou moins cristallisée, grains, aggrégats compacts cristallins ou amorphes - et de ses propriétés physiques et chimiques. Il existe néanmoins deux grands groupes de méthodes de préparation : celles qui font appel à un solvant et celles qui utilisent un enrobant.

Les premières consistent à faire passer le solide en solution. Le liquide ainsi obtenu peut être soit analysé directement par spectrographie infrarouge, si les phénomènes à étudier ne sont pas liés uniquement à l'état solide, soit évaporé sur un support horizontal transparent ou non au rayonnement infrarouge suivant que le film solide obtenu est détachable ou non du support. Le solvant doit présenter certaines qualités :

- pouvoir de dissolution suffisant à des températures modérées
- inertie chimique vis-à-vis du solide
- haute pureté, c'est-à-dire absence de produits non volatils
- faible bandes d'absorption infrarouge afin que les traces résiduelles de solvant ne perturbent pas le spectre de la substance
- formation de films clairs, plans et lisses

Les secondes, qui utilisent un enrobant, comprennent principalement la "méthode de la suspension" et la "méthode de la presse". La substance pulvérisée est enrobée d'un milieu liquide ou solide le plus transparent possible à l'infrarouge afin de supprimer les interfaces air-particules solides qui provoquent une diffusion importante du rayonnement. Dans la "technique de la suspension" le Nujol ou un mélange de paraffines liquides à longue chaine sont utilisés comme milieu de dispersion. Les spectres ainsi obtenus ne présentent pas de bandes très fines. De plus cette méthode n'est que semi-quantitative car le transvasement du mélange dans la cuvette à liquide ne peut être entièrement quantitatif.

La "technique de la presse" est utilisée soit avec du chlorure d'argent ou tout autre substance plastique de bonne transparence finement broyée (39) soit le plus souvent avec de la poudre de bromure de potassium (40) (41). Dans tous les cas, la dispersion intime et uniforme de la substance dans l'enrobant est comprimée dans une matrice sous une pression de 5.000 kgf/cm^2. Le bromure de potassium devient plastique et se transforme en une fine pastille claire et transparente dans laquelle se trouvent emprisonnés les grains de l'échantillon. La qualité des spectres ainsi obtenus est meilleure que celle des spectres de la "technique de la suspension" car le KBr ne possède pas d'absorption propre dans le domaine usuel d'infrarouge. La finesse des bandes est fonction de la concordance des indices de réfraction et de la grosseur des grains. Plus les indices sont voisins et plus les grains sont petits, meilleure est la finesse des bandes. Le gros avantage de cette technique sur celle au Nujol est qu'elle permet d'effectuer des études quantitatives car le transvasement du mélange finement broyé du mortier dans la matrice est facilement quantitatif (42) (43). Les conditions à remplir par l'enrobant sont les suivantes :

- une bonne transparence dans l'infrarouge
- une faible compression pour l'obtention des pastilles claires
- la pureté et une faible hygroscopicité

2 - Préparation du catalyseur

La méthode utilisée pour préparer l'hydroxyde de nickel très pur fait appel au complexe ammoniacal de nickel soluble obtenu en ajoutant un

excès d'ammoniaque à une solution de sel de nickel. L'hydroxyde de nickel est précipité à partir de ce complexe en chassant l'ammoniac de la solution (44). L'oxyde de nickel jaune clair est ensuite préparé "in situ" par dissociation de l'hydroxyde à 200°C sous la pression de 10^{-6} mm Hg (24). Le solide obtenu au terme de la dissociation possède la composition NiO, 0,16 H_2O.

L'intérêt de cette préparation est qu'elle conduit à un solide stoechiométrique alors que toutes les autres méthodes d'élaboration de l'oxyde de nickel à basse température aboutissent à un produit contenant un excès d'oxygène.

3 - Préparation de l'échantillon

L'échantillon devant nécessairement avoir une position verticale dans la cellule pour couper le faisceau horizontal du spectrographe, l'emploi de la technique de la presse est indispensable. Cependant celle-ci ne peut être appliquée directement à l'hydroxyde de nickel qui doit subir un chauffage à 200°C sous vide pour se dissocier en oxyde de nickel sur lequel sont ensuite adsorbés les gaz réactifs car le bromure de potassium, qui devient plastique sous pression, risque d'enrober complètement les grains d'hydroxyde et d'empêcher le départ d'eau lors de la dissociation. Nous avons donc été amené à utiliser un autre support poreux sous forte pression qui soit transparent à l'infrarouge et capable d'être comprimé en pastilles. Les deux premières conditions sont remplies de façon satisfaisante par l'alumine ou la silice en particules de 150 Å dans le domaine 3000-1300 cm^{-1} (fig.12 - courbes 1 et 2). A cause de son emploi plus facile, la silice seule a été utilisée. Il a fallu mettre au point un procédé de fabrication des pastilles d'une épaisseur de quelques dixièmes de millimètre et de bonne résistance mécanique. En effet la compression, sans précautions particulières, d'une petite quantité de silice dans une matrice cylindrique sous quelques t/cm^2 provoque, au démoulage, la destruction de la pastille. Pour éliminer ce phénomène, la compression sous vide étant inefficace, un cordon de laine de verre d'un millimètre (fig. 10) est placé dans la matrice et sert à éviter la création des tensions en permettant à la poudre de silice de s'étendre en surface par simple compression de la laine de verre.

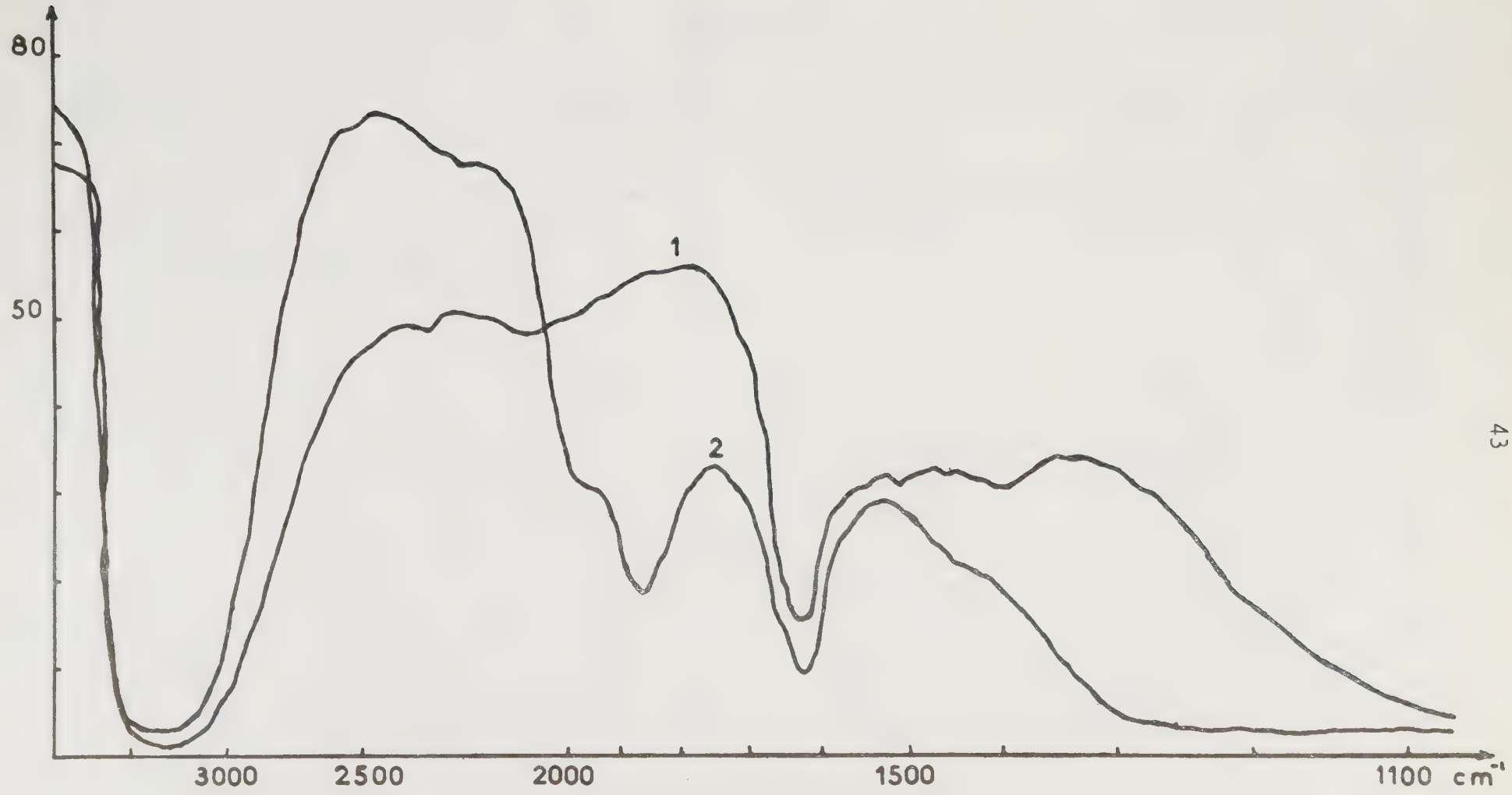


FIG.12

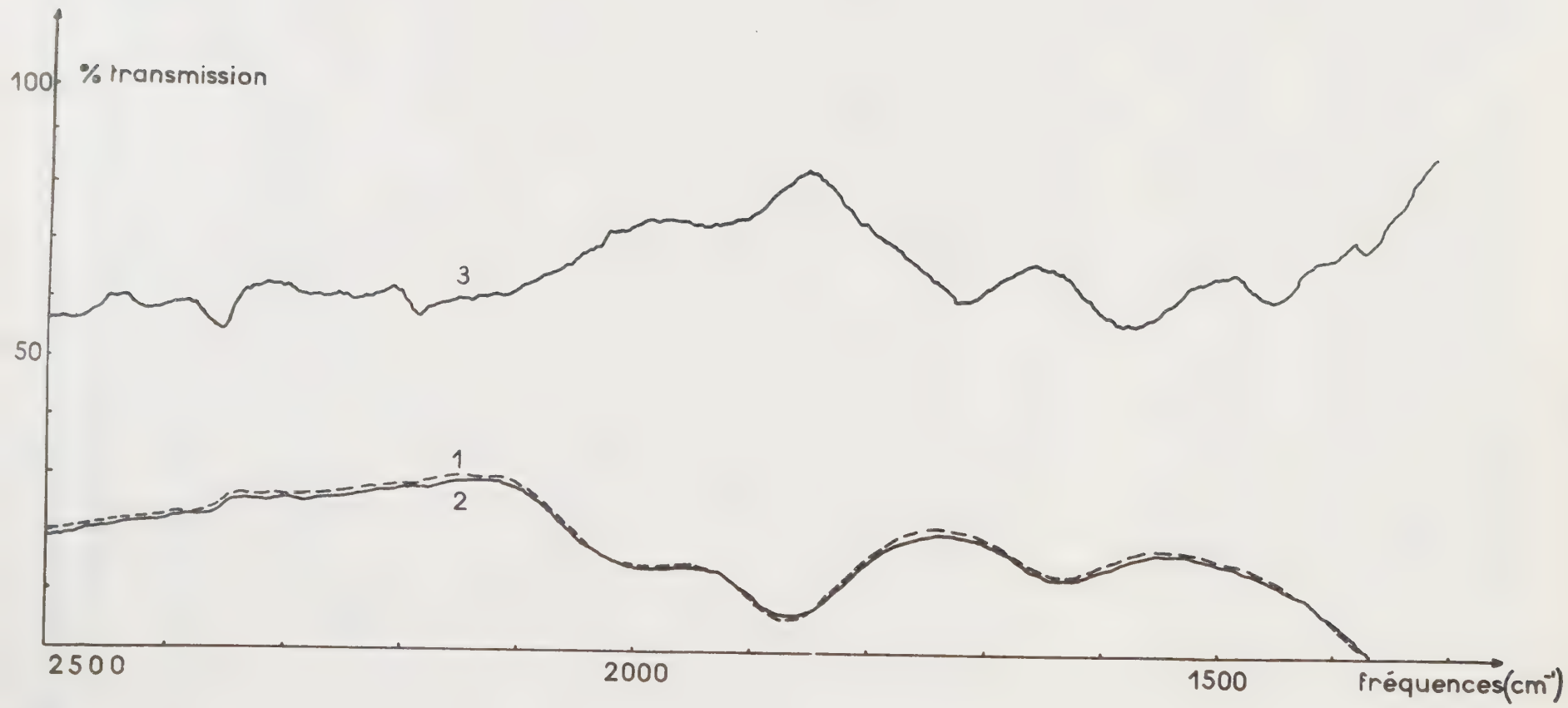


FIG. 14

La matrice utilisée, représentée par la coupe de la figure 10, est en acier traité. Le piston B permet de retirer la pastille de la matrice C en poussant sur le piston A. De cette façon ont été préparées des pastilles solides de 40 mg, ce qui correspond à 11,5 mg/cm^2, en exerçant une pression de 2 t/cm^2. Le mélange silice-hydroxyde de nickel utilisé est à 12, 4 % environ d'hydroxyde, ce qui donne une proportion d'oxyde de nickel, après dissociation, de 10, 2%. La quantité moyenne de produit actif présent dans chaque pastille est donc de 4 mg. L'analyse au microscope optique a révélé la présence dans l'échantillon d'agglomérats de grains d'oxyde de nickel d'un diamètre moyen de 5 μ.

Les spectres de chacune des deux cellules contenant une pastille de silice pure sont représentés par les courbes 1 et 2 de la fig. 13. La courbe 3 reproduit la courbe différentielle lorsqu'une cellule est placée dans chacun des deux faisceaux du spectrographe. Les courbes 1 et 2 de la fig. 14 concernent la transmission des cellules contenant une pastille de silice-oxyde de nickel à 10, 2 %.

III - Appareillage annexe (fig. 15)

Le vide est obtenu à l'aide d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion de mercure. Une enceinte d'assez grand volume constitue la réserve de vide afin d'éviter le fonctionnement continu de la pompe à palettes. Le chauffage de la pompe à diffusion est automatiquement arrêté lors d'une rupture de vide dans l'appareil ou d'une coupure d'eau grâce à des manomètres de sécurité. Un manomètre à mercure permet de mesurer les pressions des gaz à l'intérieur de la cellule. Une jauge d'ionisation HERAUS, à un seul filament central, sert à mesurer les très faibles pressions de l'ordre de 10^{-6} mm Hg nécessaires pour l'élaboration du catalyseur dans les cellules. Un piège à azote liquide abaisse à des valeurs négligeables les tensions de vapeur des impuretés condensables (mercure, vapeur d'eau...) dans la jauge et les cellules. Dans toutes les opérations où intervient le gaz carbonique, l'azote liquide est remplacé par le mélange acétone-carboglace. Enfin la rampe à gaz est reliée aux cellules par l'intermédiaire d'une valve de FUGASSI spécialement conçue pour introduire très lentement de faibles quantités de gaz. La Société L'AIR LIQUIDE fournit l'oxygène sous pression

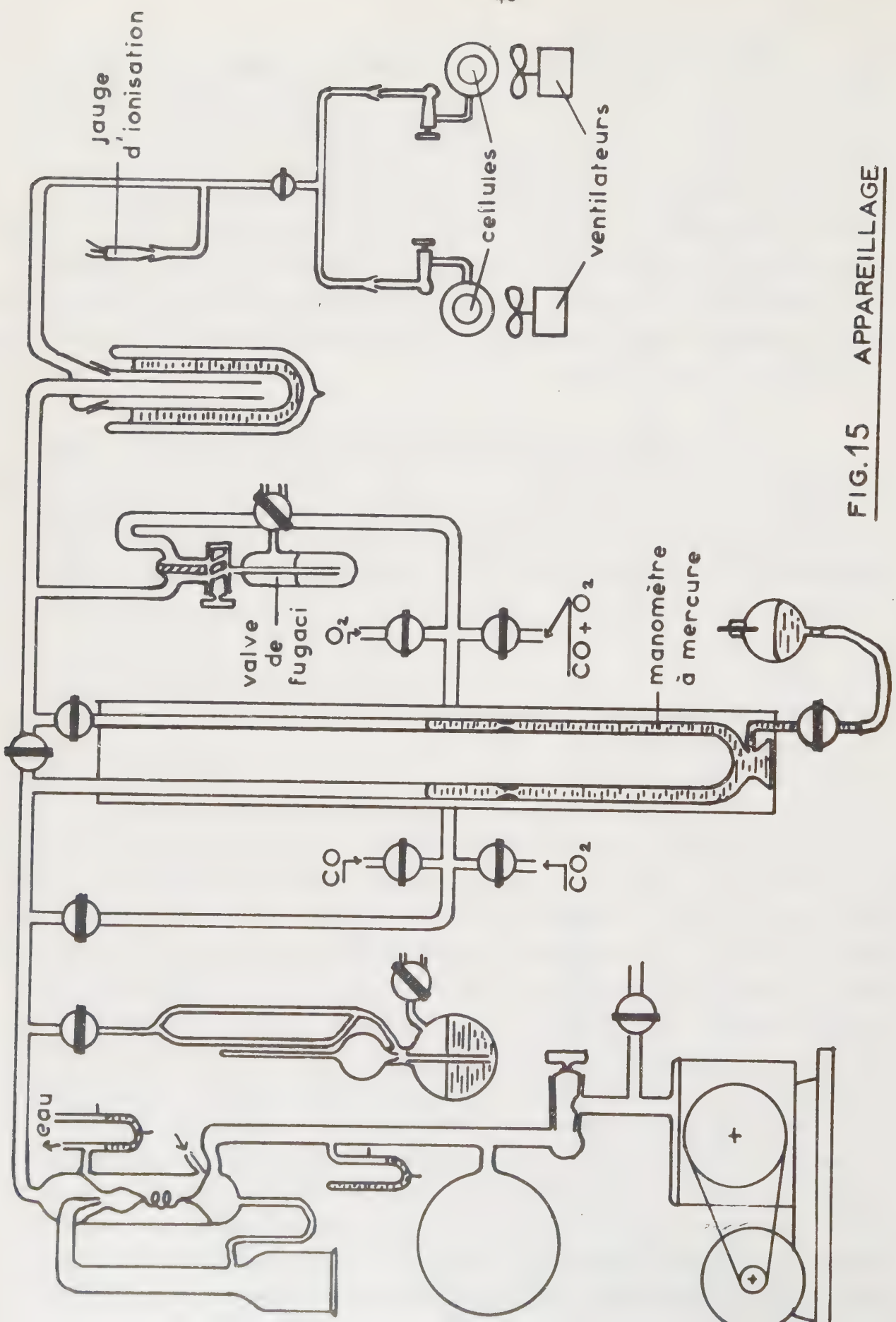


FIG.15 APPAREILLAGE

atmosphérique dans des ballons en verre pyrex munis d'un marteau magnétique et le mélange CO + O_2 approximativement stoechiométrique, sous 10 kg/cm^2, dans une bouteille métallique munie d'une vis à pointeau d'une grande sensibilité. L'oxyde de carbone est préparé par décomposition de l'acide formique par l'acide sulfurique concentré et le gaz carbonique par décomposition thermique du bicarbonate de sodium. Pour obtenir des gaz très purs, les matières premières ont été soigneusement dégazées et un piège à azote liquide ou à mélange acétone-carboglace a été interposé entre les réservoirs à remplir et le ballon de préparation. Les impuretés susceptibles de souiller le gaz (vapeur d'eau, acide formique, CO_2 dans le premier cas) sont par conséquent retenues dans le piège. Une analyse chromatographique de l'oxyde de carbone ainsi préparé n'a révélé aucune trace de CO_2.

IV - Balance Mac Bain

Avant d'entreprendre cette étude infrarouge sur la chimisorption par l'oxyde de nickel stoechiométrique et pour la rattacher aux travaux déjà effectués sur ce produit par d'autres méthodes, notamment à la balance du type Mac Bain (45), nous avons effectué sur cet appareillage des mesures d'adsorption chimique des gaz réactifs afin de vérifier si la compression assez forte de l'oxyde de nickel en présence de silice apporte des changements dans ses propriétés de chimisorption.

Le principe de cet appareillage gravimétrique consiste à repérer avec précision l'allongement d'un ressort en silice maintenu à température ambiante et à l'extrémité duquel se trouve l'échantillon soumis au traitement approprié (46).

Des pastilles de silice pure ont tout d'abord été soumises à un traitement thermique à 200°C sous vide pour connaitre la perte de poids par déshydratation. Puis elles ont été mises en contact avec une atmosphère d'oxyde de carbone sous 40 mm de Hg dans le but de déterminer si la silice adsorbait ce gaz. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau IV.

Tableau IV

Poids de la prise d'échantillon : 577,73 mg

Poids après mise sous vide à température ordinaire	Poids après chauffage pdt 24h à 200°C sous vide	Poids après introduction de CO sous 40 mm Hg	Poids après mise sous vide à température ord.
565,18 mg	562,98 mg	563,42 mg	562,98 mg
Pmg = -12,55	P H_2Omg = -2,20	P mg = + 0,44	P mg = - 0,44
ΔP % = - 2,17	ΔP H_2O % = -0,39	ΔP % = + 0,08	ΔP % = - 0,08

Il ressort de ces résultats que la silice n'est pas un adsorbant de l'oxyde de carbone sous 40 mm Hg. Ce résultat est confirmé par l'absence de bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de CO adsorbé.

Les mêmes opérations ont été effectuées sur des pastilles de silice contenant 12,69 % d'hydroxyde de nickel. Les pertes de poids sont portées dans le haut du tableau V. Le bas du tableau donne les variations de poids de $Ni(OH)_2$ et NiO contenus dans les pastilles en tenant compte des corrections dues aux variations de poids de la silice.

Les variations de poids de l'oxyde de nickel ont été calculées en tenant compte des résultats du tableau IV concernant la silice pure. La perte de poids de 12,61 mg concerne la déshydratation de 64, 94 mg d'hydroxyde de nickel. Elle révèle que le chauffage à 200°C sous vide pendant 24 h a provoqué la dissociation de 77, 77 % environ de cet hydroxyde. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par MARCELLINI (36) car les derniers 20 % de l'eau de constitution ne s'éliminent que très lentement. D'autre part le volume de CO chimisorbé par NiO est de 0,73/1,2504 = 0,584 cm^3. Le poids d'oxyde de nickel présent dans l'échantillon étant de

$$\frac{74,7 \times 12,61}{18} = 52,33 \text{ mg}$$

le volume de CO chimisorbé par gramme de NiO s'élève à : 11,16 cm^3/g. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée pour l'oxyde de nickel en poudre non tassée (46). Il semble donc que le NiO incorporé dans les pas-

TABLEAU V

	Poids de la prise d'échantillon	Poids après mise sous vide à température ord.	Poids après chauffage pdt 24h à 200°C sous vide	Poids après introduction de CO sous 40 mm Hg	Poids après mise sous vide à température ord.
Echantillon global	686,52 mg	671,76 mg $\triangle$ P = -14,76mg	656,86 mg $\triangle$ P = -14,90mg	658,05 mg $\triangle$ P = +1,19mg	657,48 mg $\triangle$ P = -0,57
Constituants	$Ni(OH)_2$ 85,25 mg	P = 83,55mg $\triangle$ P = -1,70 mg	P = 70,94mg $\triangle$ P = -12,61mg	P = 71,67mg $\triangle$ P = +0,73mg	P = 71,78mg $\triangle$ P = -0,11mg
	Silice 601,27 mg	P = 588,21mg $\triangle$ P = -13,06mg	P = 585,92mg $\triangle$ P = -2,29mg	P = 585,46mg $\triangle$ P = +0,46mg	P = 585,92mg $\triangle$ P = -0,46mg

tilles de silice se comporte normalement mis à part le fait que toutes les opérations se font beaucoup plus lentement en raison de l'accessibilité diminuée du gaz vers le catalyseur.

La balance Mac Bain a permis également de mesurer la surface spécifique du catalyseur utilisé en appliquant la méthode de BRUNAUER, EMMETT, TELLER, ("méthode B.E.T.") (47). Elle consiste en une détermination de l'isotherme d'adsorption d'un gaz par le solide étudié à une température voisine du point d'ébullition de l'adsorbat. La transformée linéaire de l'équation de l'isotherme

$$V = \frac{V_m \; C_p}{(p_o - p)\left[1 + (c - 1)\right] p/p_o}$$

conduit à la détermination de V_m, volume de gaz nécessaire à l'établissement d'une couche unimoléculaire, qui permet d'accéder à la surface du produit. La surface de l'oxyde de nickel que nous avons utilisé est de 136 m^2/g.

V - Prise des spectres infrarouges

Le spectrographe Perkin-Elmer modèle 21 à double faisceau est équipé d'un "aggrandisseur d'échelle" qui permet de multiplier les déplacements de la plume par 5, 10, ou 20. Tous les spectres obtenus au cours du présent travail ont été enregistrés en utilisant l'échelle 5X. Dans ces conditions les limites du déplacement de la plume ne sont plus 0 % et 100 % de transmission mais des pourcentages variables. Le déplacement maximum de la plume correspond à une variation de la transmission de 20 %. Une commande à main permet de régler la position de la plume avant le déroulement de chaque spectre. Ainsi les spectres obtenus ne donnent plus la valeur absolue de la transmission mais rendent compte uniquement des variations du pourcentage de transmission dans le domaine de fréquences exploré. La courbe 3 de la fig. 14 représente à l'échelle 5X (ce qui explique la sinuosité de la courbe) le spectre différentiel des spectres 1 et 2 pris à l'échelle normale 1X. Avant de commencer l'enregistrement à partir de 2500 cm^{-1}, la plume a été placée manuellement dans une position médiane, position qui ne correspond pas à 55 % de transmission mais qui permet au spectre de rester dans les limites du papier d'enregistrement. Tous les spectres obtenus possèdent donc des or-

données dont chaque graduation correspond à une variation de 1 % de la transmission. Grâce à ce perfectionnement du système d'enregistrement les très faibles variations de la transmission sont ainsi rendues visibles.

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux

La chimisorption des gaz réactifs par l'oxyde de nickel et l'interaction des gaz adsorbés sur des oxydes métalliques ont été étudiées par de nombreux auteurs. Les différences notables de propriétés observées sont dues aux processus variés d'élaboration de l'oxyde. Afin de comparer plus aisément nos résultats avec ceux de MARCELLINI, RANC, TEICHNER, (25) qui ont utilisé le même oxyde de nickel, nous avons repris leur plan d'étude. C'est ainsi que nous envisageons tout d'abord la chimisorption des réactifs CO, O_2 et du produit de la réaction CO_2, puis l'interaction de ces gaz chimisorbés pour étudier enfin la réaction d'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone.

I - Chimisorption des gaz purs - O_2 - CO - CO_2.

Il a été montré (45) qu'à la température ambiante, l'oxygène, l'oxyde de carbone et le gaz carbonique s'adsorbent sur l'oxyde de nickel de façons réversible et irréversible. Mais la mise sous vide de l'échantillon à 200°C provoque la désorption complète de ces trois gaz ainsi que de leurs produits d'interaction.

1/ Adsorption de l'oxygène

L'introduction de l'oxygène dans la cellule d'analyse sous la pression de 10 mm Hg, nécessaire pour saturer la surface du solide, provoque le noircissement rapide de l'oxyde de nickel. L'adsorption de l'oxygène entraine en effet la création, dans les couches superficielles de l'oxyde, de trous positifs qui résultent de l'écart de la stoechiométrique de l'oxyde.

$$\underset{\text{vert}}{Ni^{2+}} + 1/2\ O_2\ (g) \longrightarrow \underset{\text{noir}}{Ni^{3+}} + O^- \quad (ads)$$

Il est donc normal que l'apparition de l'ion O^- à la surface de l'oxyde n'entraine aucune modification du spectre infrarouge dans le domaine qui peut être exploré ici si ce n'est une diminution de la transmission de l'échantillon vers les hautes fréquences à partir de 1900 - 2000 cm^{-1}. Il faut noter que le noircissement de la pastille silice-oxyde de nickel est beaucoup moins rapide que celui du catalyseur en poudre. Ce phénomène est en accord avec la chimisorption très lente de CO mesurée à la balance Mac Bain.

2/ Adsorption de l'oxyde de carbone

L'adsorption de l'oxyde de carbone a été effectuée sous une pression de 40 mm de Hg pendant 24 h, conditions nécessaires pour que la chimisorption soit complète.

Les spectres obtenus peuvent être divisés en deux régions: La première s'étendant de 2500 cm^{-1} à 1900 cm^{-1}, dans laquelle les bandes présentes apparaissent et disparaissent toujours dans les mêmes conditions ; La seconde comprenant les fréquences inférieures à 1700 cm^{-1}, dans laquelle les bandes d'absorption infrarouge changent de fréquences soit d'une expérience à une autre, soit au cours d'une même manipulation. Il convient d'examiner séparément les spectres dans ces deux régions.

a) Région 2500 - 1900 cm^{-1}

L'étude de l'adsorption de CO en fonction du temps (fig. 16) montre, en plus des bandes à 2125 cm^{-1} et 2175 cm^{-1} dues aux branches P et R du spectre de l'oxyde de carbone gazeux, deux bandes d'absorption l'une assez large vers 1960-1970 cm^{-1} l'autre plus étroite à 2060 cm^{-1}. L'intensité de la première ne varie pratiquement pas au cours du temps alors que celle de la seconde augmente jusqu'à masquer en partie la première bande qui n'apparaît plus que sous forme d'un épaulement vers 1960-1970 cm^{-1}. La mise sous vide de la cellule d'analyse provoque la disparition d'une part des deux bandes à 2125 cm^{-1} et 2175 cm^{-1} du CO gazeux, d'autre part de la bande à 2060 cm^{-1} de CO adsorbé réversiblement (fig. 18 - 19 - 20). Il ne reste plus que la bande vers 1960-1970 cm^{-1} qui apparait alors nettement. Ces deux bandes correspondent à celles trouvées par de nombreux auteurs (5) (6) (8) (9) pour

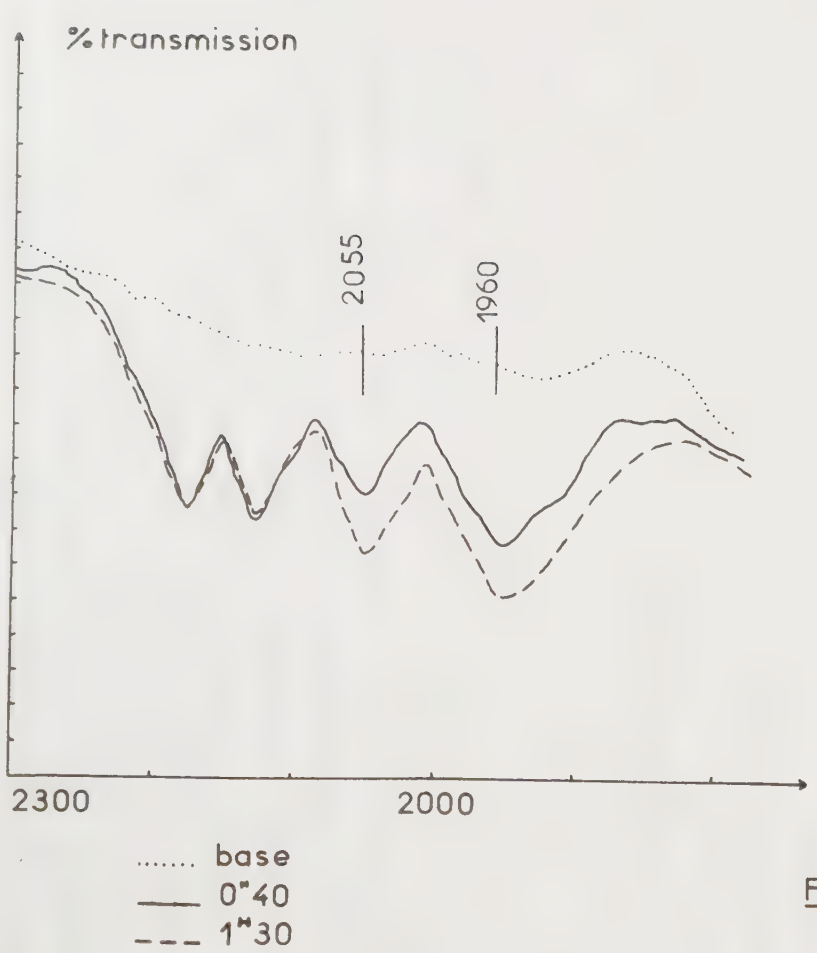
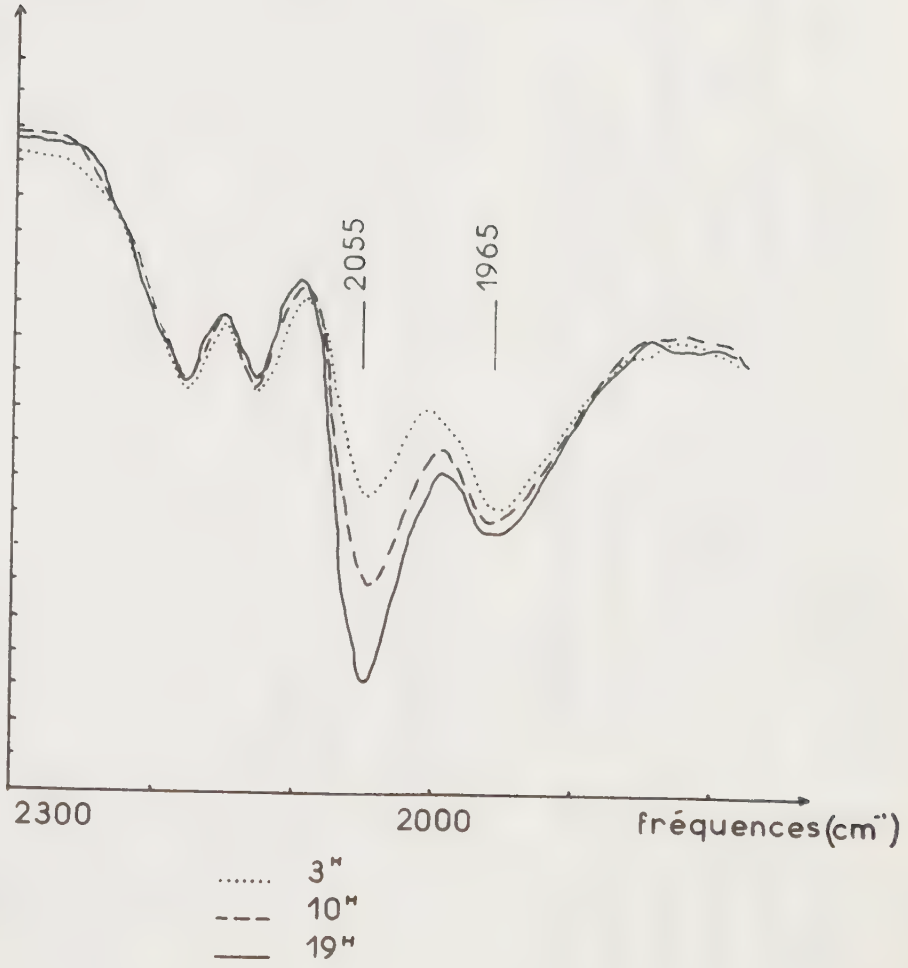
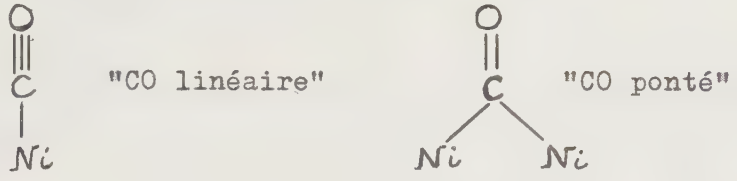

% transmission
2055
1960
2300
2000
..... base
—— 0"40
--- 1"30

FIG. 16


2055
1965
2300
2000
fréquences (cm⁻¹)
..... 3"
--- 10"
—— 19"

le spectre de CO chimisorbé sur les métaux. EISCHENS, le premier, a interprété ces deux bandes suivant deux types de structure. Le pic à 2060 cm^{-1} est attribué à un"CO linéaire", c'est-à-dire à une molécule d'oxyde de carbone liée par l'intermédiaire du carbone à un seul ion métallique de la surface. La bande vers 1960-1970 cm^{-1} est attribuée à un "CO ponté", c'est-à-dire fixé sur deux ions métalliques adjacents superficiels.



Une telle interprétation repose sur l'analogie avec les spectres des métaux carbonyles de structure connue appartenant à deux types. Les métaux carbonyles,comme ceux du nickel (48), du fer (49) (50), du cobalt (51), du manganèse et du rhénium (52) dans lesquels le groupement CO est lié à un seul atome du métal, ont des bandes d'absorption dans la région 1975 cm^{-1} - 2080 cm^{-1}. Le fer nonacarbonyle (49) et tétracarbonyle (50), le dicobalt octocarbonyle (51), qui ont leurs groupements CO liés à deux atomes métalliques, possèdent des bandes entre 1830 cm^{-1} et 1860 cm^{-1}. PICKERING et ECKSTROM ont également constaté que la bande à 2060 cm^{-1} observée pour CO chimisorbé sur un miroir de nickel disparaît quand la pression est abaissée à 10^{-3} mm de Hg environ. Il semble donc que, dans le cas présent, le CO chimisorbé réversiblement sur l'oxyde de nickel est fixé "linéairement" aux ions nickel de la surface, alors que le"CO ponté" est adsorbé irréversiblement. Ce dernier, caractérisé par la bande à 1960-1970 cm^{-1} qui apparait dès le commencement de l'adsorption et ne disparait pas après mise sous vide, doit correspondre à la liaison la plus forte avec la surface. L'hypothèse éventuelle de la formation de nickel carbonyle à la surface du catalyseur n'est pas justifiable car aucune des autres bandes d'absorption infrarouge de ce composé n'apparait dans les spectres obtenus.

Une analyse plus poussée de ces deux bandes a été effectuée avec le spectrographe à réseau Perkin-Elmer modèle 112-G afin de déceler une structure fine éventuelle due à une possibilité de rotations de la molécule CO adsorbée. Le spectre obtenu (fig. 17) montre clairement que la bande située exactement à 2058,31 cm^{-1} ne possède aucune ligne de rotation exceptées celles qui appartiennent au spectre de l'oxyde de carbone gazeux présent dans

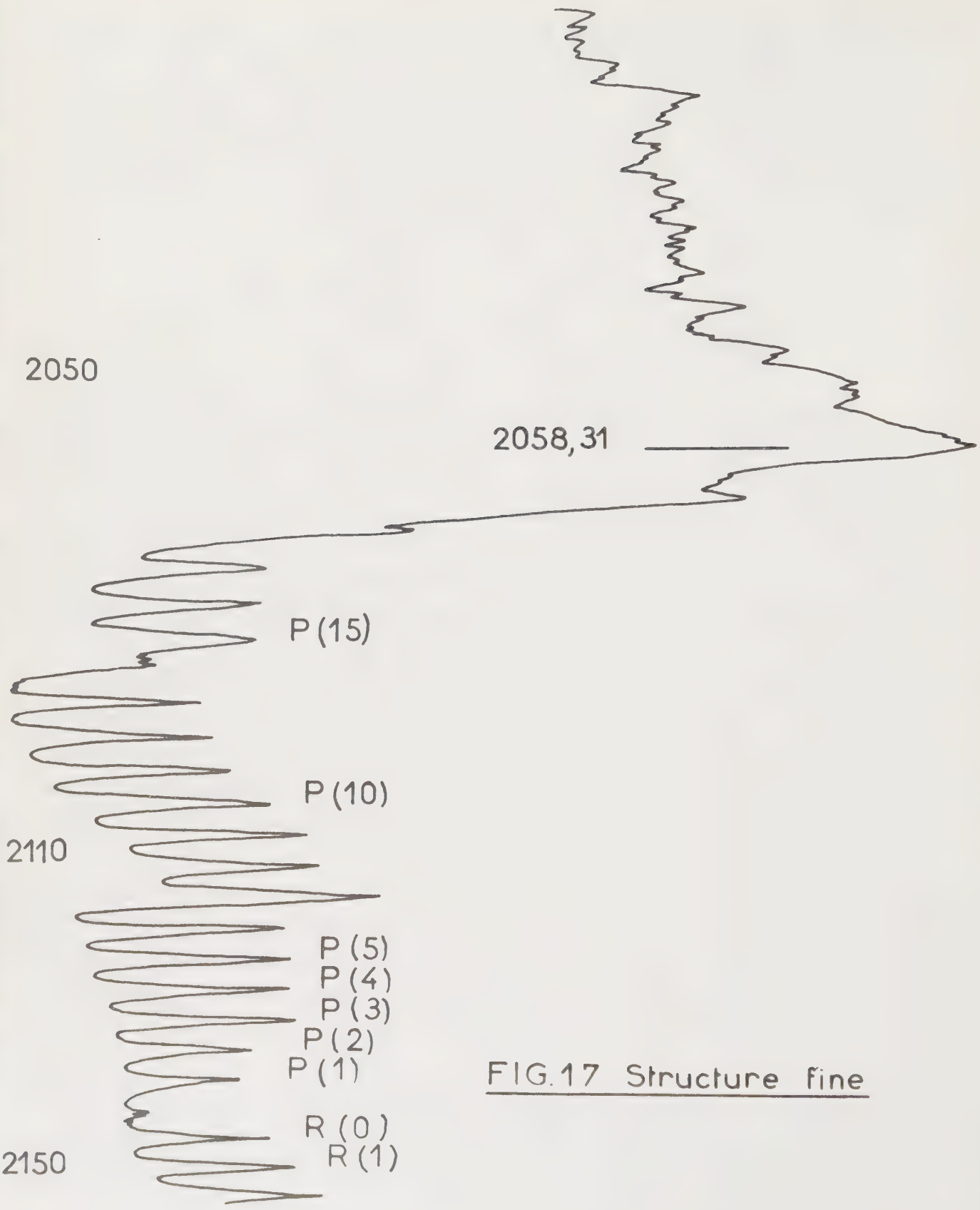


FIG.17 Structure fine

la cellule. Les valeurs des fréquences trouvées expérimentalement coïncident, en effet, avec celles théoriques du CO gazeux (Tableur I).

b) Région 1700 - 1300 cm^{-1}

Il est nécessaire de distinguer trois cas que nous avons rencontrés au cours de nos expériences :

1 - une bande assez intense et fine (fig. 18) apparait à 1575 cm^{-1} et demeure inchangée après la mise sous vide de la cellule d'analyse.

2 - une bande de faible intensité se forme à 1620 cm^{-1} (fig. 19) et comme précédemment ne varie ni en intensité ni en fréquence par mise sous vide de l'échantillon.

3 - sous une pression de 40 mm de CO, la bande précédente à 1620 cm^{-1} possède une forte intensité et présente un épaulement net à 1575 cm^{-1} (fig. 20). Elle disparait complètement par pompage du CO et démasque une bande étroite et intense à la fréquence de l'épaulement précédent.

Dans ces trois cas, une bande de faible intensité est observée vers 1420-1430 cm^{-1}. Elle est indépendante également de la pression de CO régnant dans la cellule après la chimisorption.

Il est indispensable de souligner qu'un catalyseur fraichement préparé par décomposition de l'hydroxyde de nickel présente suivant les cas soit la bande à 1575 cm^{-1}, soit la bande à 1620 cm^{-1}, soit les deux simultanément. Mais lorsqu'un catalyseur est régénéré à 200°C sous vide, son comportement est identique à celui du catalyseur frais. Seules les bandes enregistrées initialement apparaissent sur un tel solide.

Nous avons pensé que ce comportement différent suivant la préparation pouvait être dû soit à une première addition trop rapide de CO gazeux sur l'oxyde frais, soit aux conditions d'élaboration du catalyseur et en particulier à la température de décomposition de l'hydroxyde. Afin de vérifier la première hypothèse, des introductions plus ou moins rapides de l'oxyde de carbone sous 40 mm de Hg ont été effectuées au moyen de la valve

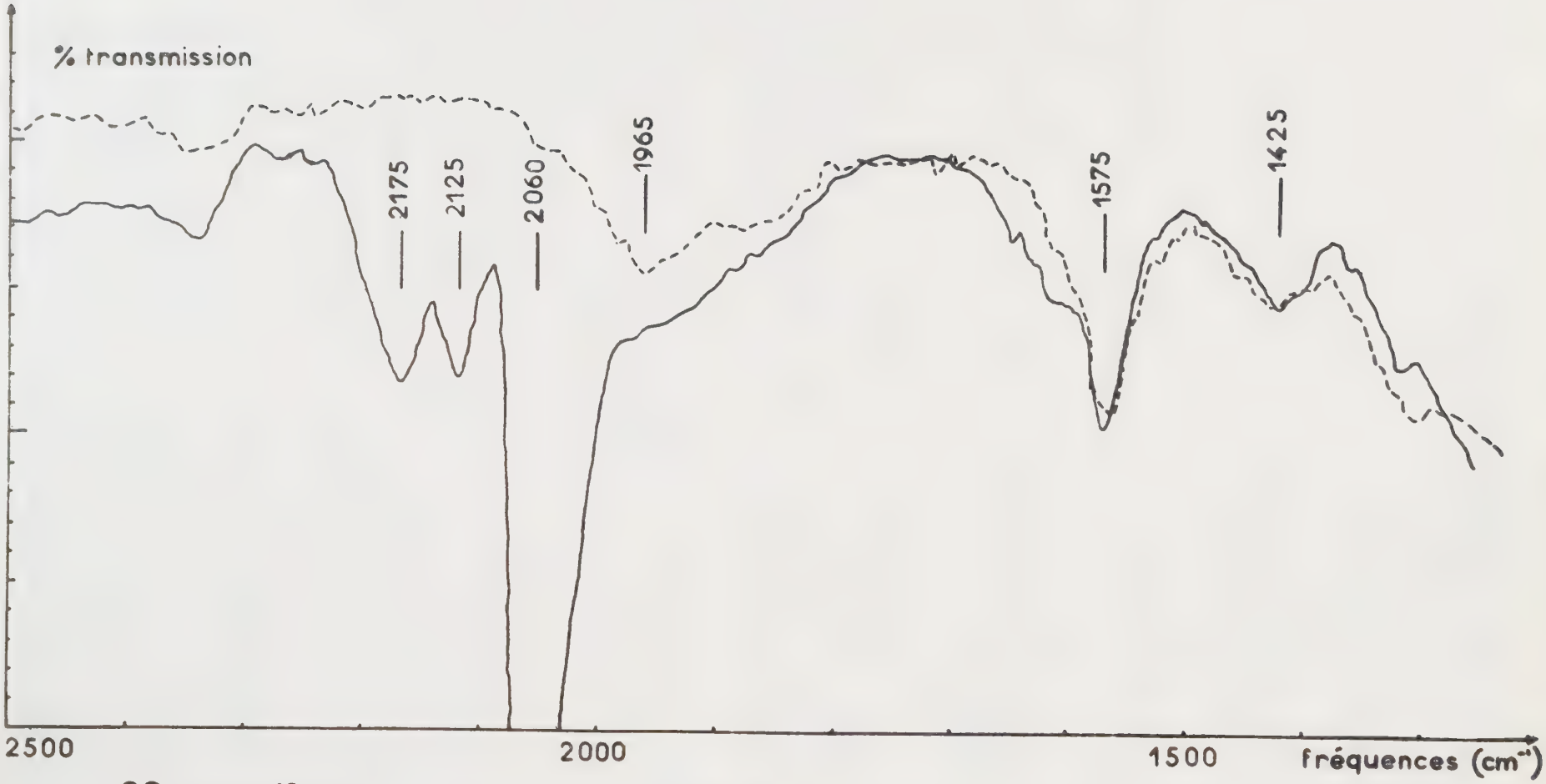

% transmission
2175
2125
2060
1965
1575
1425
2500
2000
1500
fréquences (cm⁻¹)
CO sous 40 mm
CO ads. sous vide

FIG. 18

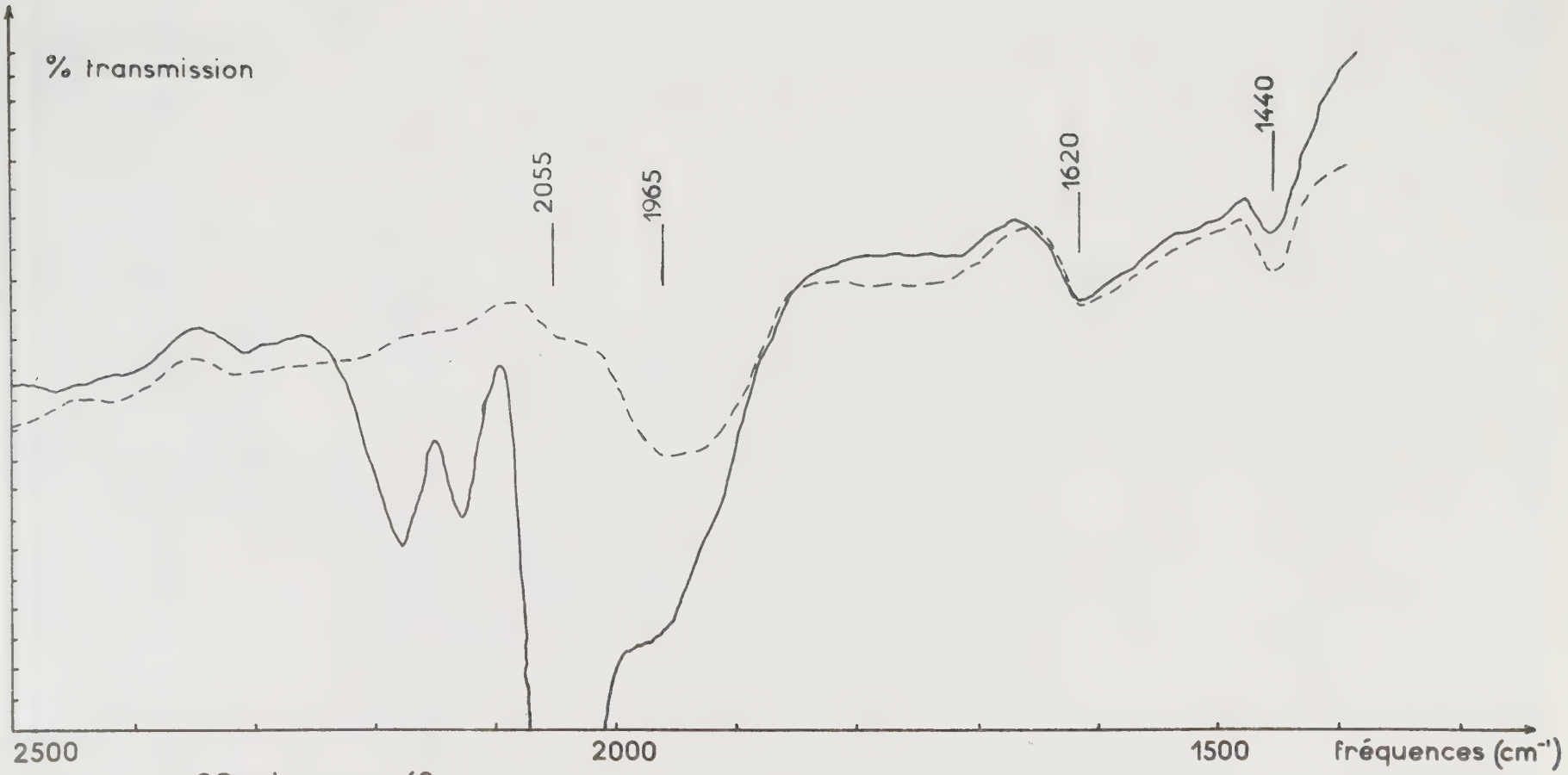

% transmission
2055
1965
1620
1440
2500
2000
1500
fréquences (cm⁻¹)
CO ads. sous 40 mm
CO ads. sous vide

FIG. 19

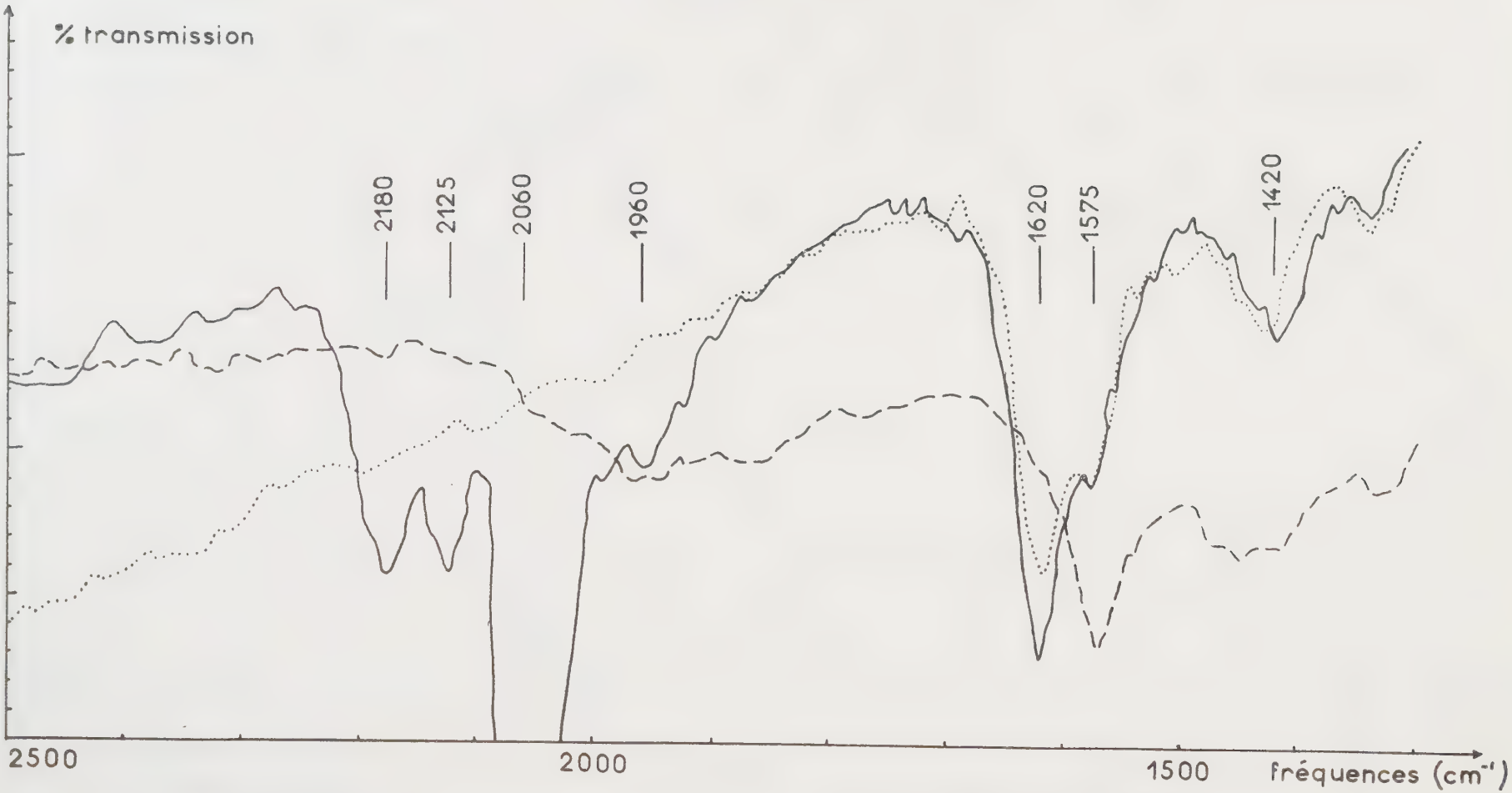

% transmission
2180
2125
2060
1960
1620
1575
1420
2500
2000
1500
fréquences (cm⁻¹)
CO sous 40 mm
CO ads. sous vide
CO ads. + O₂ sous 10 mm

FIG. 20

de FUGASSI, de façon à faire varier l'échauffement des grains d'oxyde de nickel. Ce dernier serait provoqué par la chimisorption rapide d'une quantité importante de CO. Il ressort de ces expériences que la vitesse d'introduction du gaz est sans influence sur la position des bandes. Ce résultat était prévisible en raison de la faible valeur de la chaleur d'adsorption chimique de CO : 29 $\pm$ 2 kcal/mole (53). La seconde hypothèse a conduit à effectuer des préparations de catalyseur à des températures différentes. Tout d'abord l'oxyde de nickel a été élaboré à une température, lue au thermocouple de la cellule, de 190°C. Le spectre infrarouge (fig. 21) a révélé alors la présence d'une bande à 1575 cm^{-1} identique à celle observée dans le spectre de la figure 19. Ensuite un autre échantillon d'hydroxyde a été dissocié à une température de 230°C. La chimisorption de CO sur ce produit a conduit à l'apparition d'une bande infrarouge de faible intensité à 1620 cm^{-1} (fig. 22). Pour des températures de préparation du catalyseur plus élevées, l'adsorption de CO n'engendre plus de bande dans la région 1575 - 1620 cm^{-1} mais provoque une bande d'absorption très intense et très large vers 2060-1960 cm^{-1}. Cette expérience vient confirmer que cette région de l'infrarouge correspond bien à l'oxyde de carbone "linéaire" ou "ponté" car la dissociation de l'hydroxyde de nickel à des températures supérieures à 250°C engendre du nickel métallique (24). Il semble donc que la température de préparation du catalyseur joue un rôle dans la position des bandes d'absorption observées. L'explication de ce phénomène doit être recherchée dans la force de liaison de l'oxyde de carbone avec la surface de l'oxyde de nickel. La fréquence de vibration de CO pourrait prendre deux valeurs distinctes qui correspondraient chacune à une interaction différente avec la surface.

D'après la variation des fréquences de ces bandes, il est possible de comparer l'intensité relative des deux types de liaison de l'oxyde de carbone avec la surface. En effet d'après la formule donnant la fréquence de vibration

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où μ est la masse réduite du système vibrant et k la constante de force de la vibration. Un déplacement de ν vers les hautes fréquences correspond à une augmentation de la constante de force car la masse réduite pour un système donné a une valeur fixe. Dans le cas de l'oxyde de carbone adsorbé sur

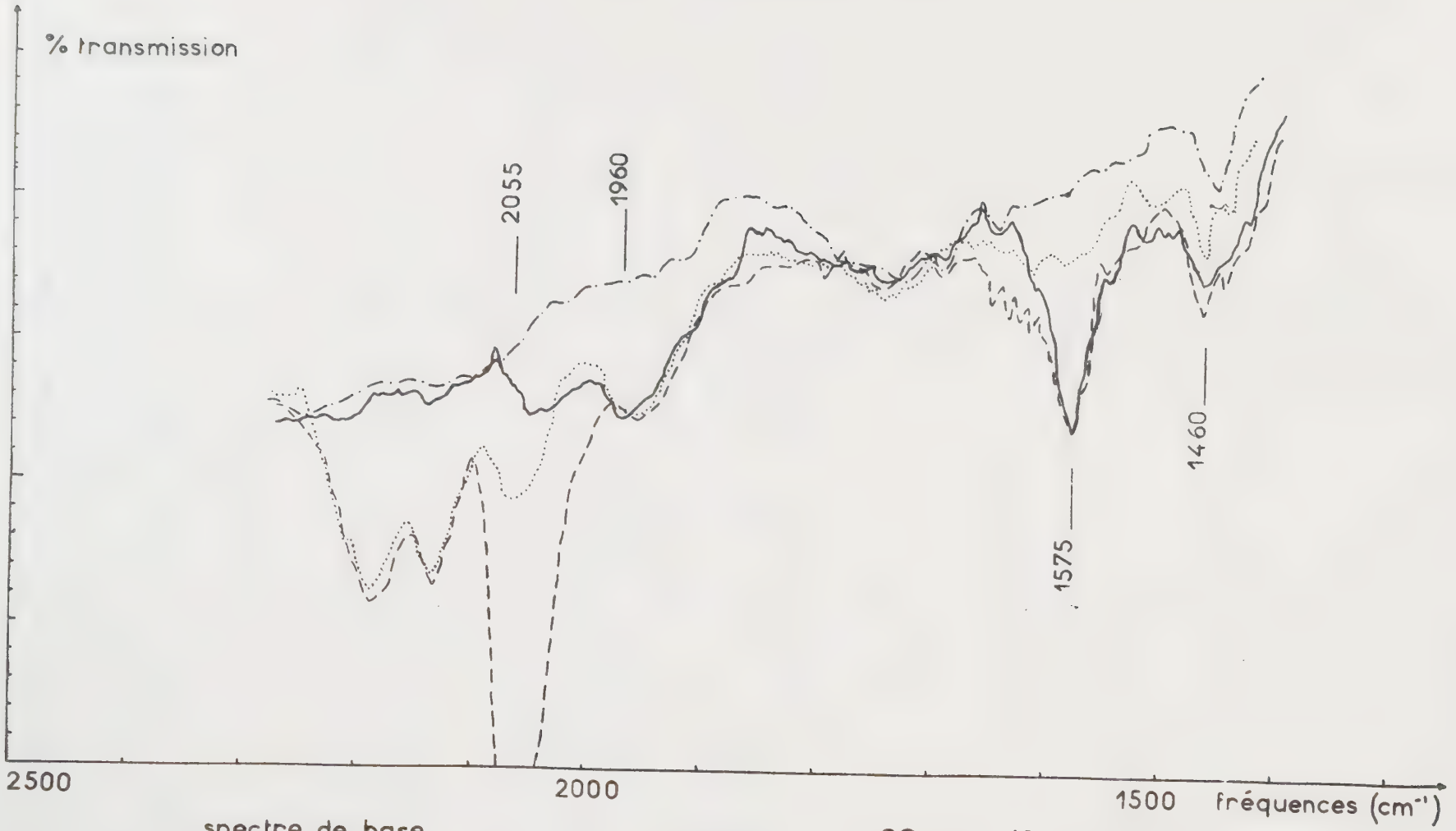

% transmission
2055
1960
1575
1460
2500
2000
1500
fréquences (cm⁻¹)
-.-.- spectre de base
..... CO sous 40 mm . 1"30 ⇄
---- CO sous 40 mm . 48" ⇄
____ CO ads. sous vide

FIG. 21

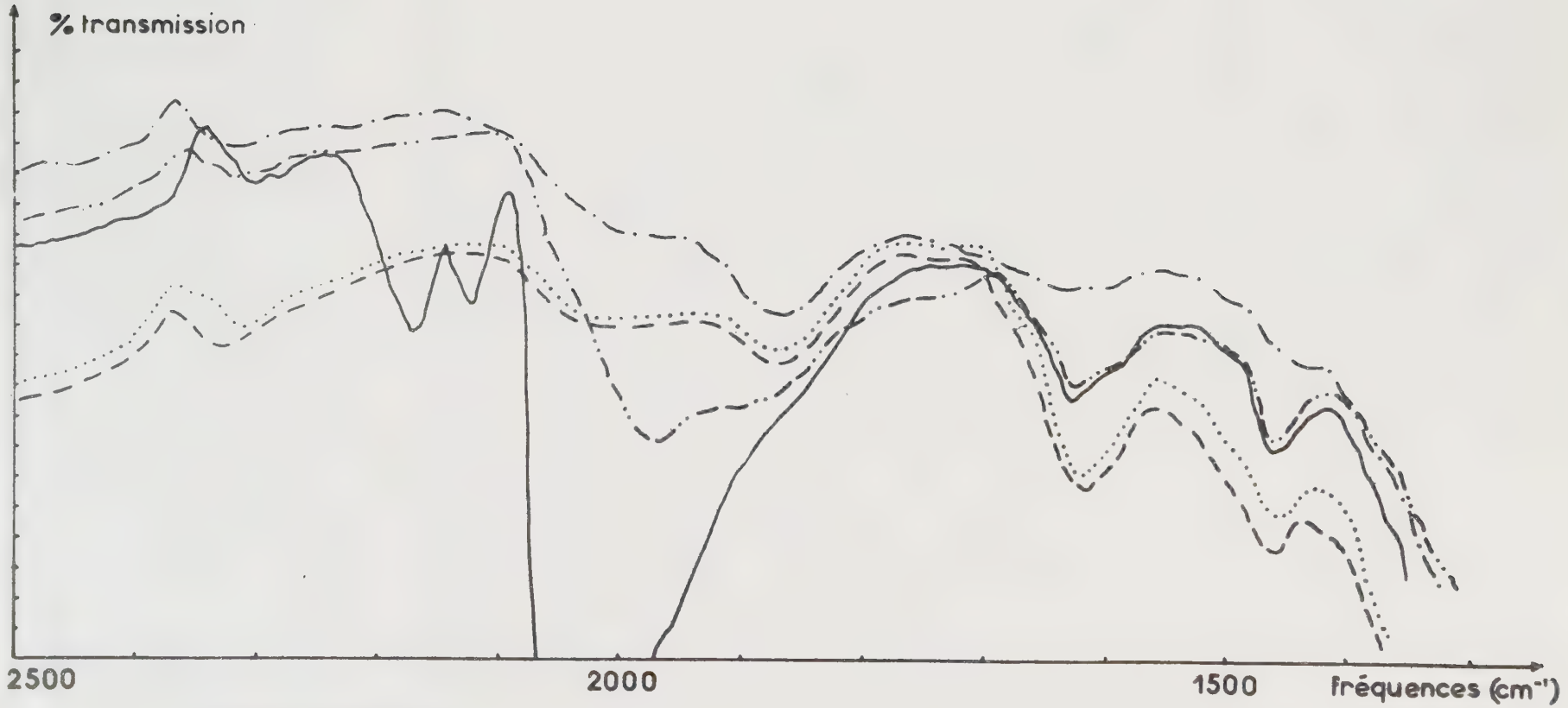

% transmission
2500
2000
1500
fréquences (cm⁻¹)
spectre de base
CO sous 40 mm
CO ads sous vide
CO ads. + O₂ sous 10 mm
CO ads. + O₂ sous vide

FIG. 22

la surface, la constante de force k relative à la liaison CO ne peut augmenter que si les forces d'interaction de la surface sur ce groupement diminuent et inversement ne peut diminuer que si la liaison de CO avec la surface est plus forte. Ainsi la bande à 1575 cm^{-1} correspond à une valeur de la constante de force plus faible que celle relative à la bande à 1620 cm^{-1}, donc à des molécules de CO plus fortement liées avec la surface.

Enfin le troisième cas (fig. 20) signalé précédemment, où les deux bandes à 1620 cm^{-1} et 1575 cm^{-1} sont observées simultanément, peut s'expliquer par la présence des deux types d'interaction de la surface avec les molécules de CO. Cette coexistence serait due à des conditions intermédiaires de chauffage pendant la déshydratation de l'hydroxyde de nickel. La mise sous vide, qui fait disparaitre complètement la bande à 1620 cm^{-1}, provoque donc le départ de l'oxyde de carbone fixé sur les sites les moins énergétiques. Il faut supposer, cependant, que cette désorption est facilitée par la présence de l'autre type de liaison caractérisé par la bande à 1575 cm^{-1} pour expliquer, dans ce cas, la disparition de la bande à 1620 cm^{-1}. Celle-ci, en effet, demeure inchangée après mise sous vide de l'échantillon lorsqu'elle apparait seule dans le spectre d'absorption de CO chimisorbé (cas 2).

Il est à signaler ici que EISCHENS n'a pu mettre en évidence un spectre d'absorption infrarouge de l'oxyde de carbone adsorbé sur NiO (12).

3/ Adsorption du gaz carbonique

La chimisorption du gaz carbonique sur l'oxyde de nickel a été effectuée sous une pression de 60 mm de Hg nécessaire pour saturer la surface.

Le spectre infrarouge met en évidence deux bandes d'absorption à 1620 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} en plus de celle à 2345 cm^{-1} due au CO_2 gazeux (fig. 23). La mise sous vide de la cellule d'analyse provoque une légère diminution de l'intensité des deux pics sans toutefois en changer les fréquences. EISCHENS a également trouvé ces deux bandes en adsorbant le CO_2 sur de l'oxyde de nickel préparé par oxydation du nickel métallique. Par analogie avec les bandes des spectres de la plupart des bicarbonates solides (54), il les interprète par la formation d'un ion bicarbonate CO_3^-. Les études faites par

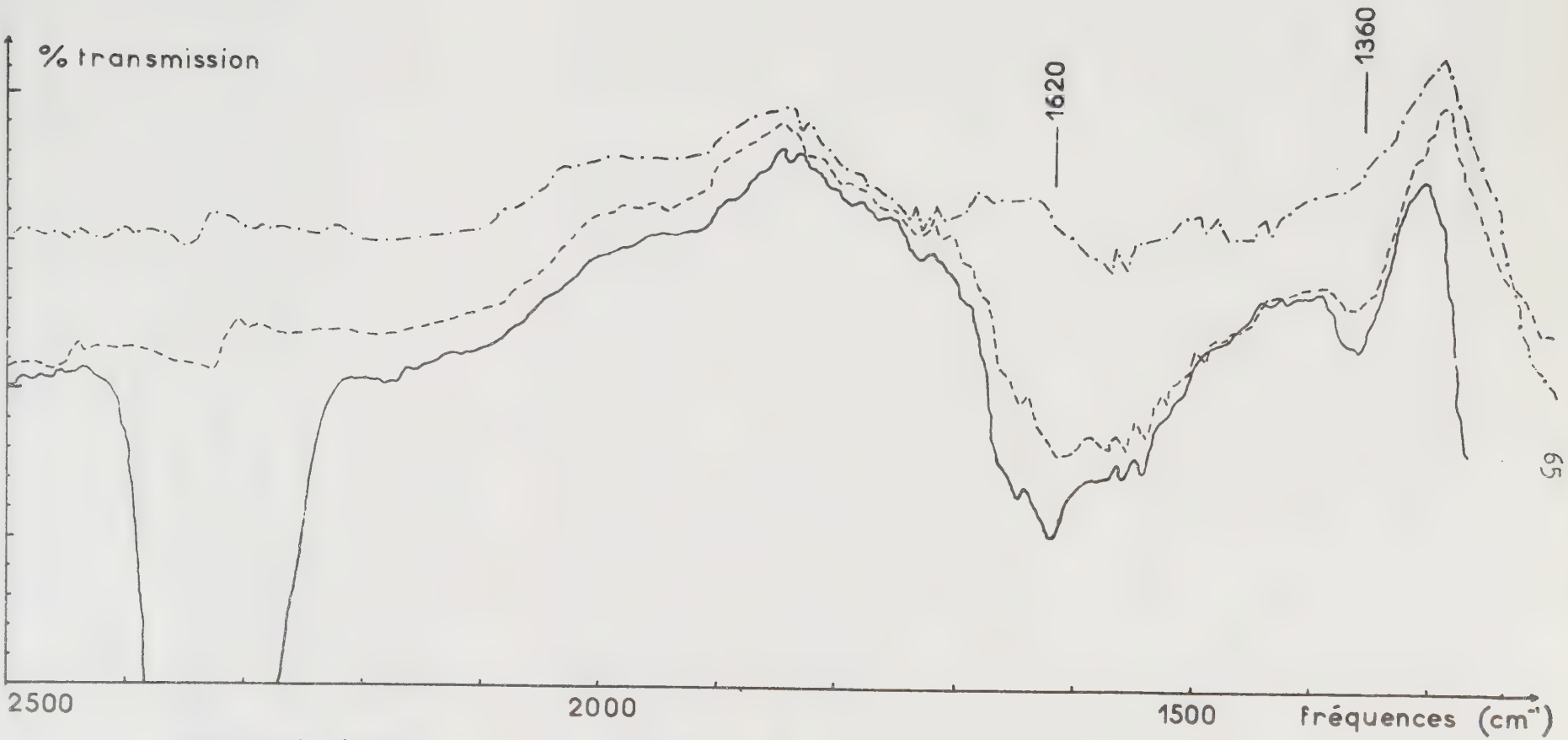

% transmission
1620
1360
65
2500
2000
1500
fréquences (cm⁻¹)
_.._. spectre de base
____ CO_2 sous 60 mm
----CO_2 ads. sous vide

FIG. 23

MARCELLINI, RANC, TEICHNER (25), sont en désaccord avec ce résultat puisque ces auteurs ont établi que la formation d'un ion à la surface était improbable. L'effet d'empoisonnement par le CO_2 des chimisorptions des autres gaz et de la réaction catalytique ne saurait être expliqué en admettant la formation de l'ion CO_3^-. Ce dernier est, au contraire, considéré comme un intermédiaire dans la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone. L'empoisonnement du catalyseur par le gaz carbonique ne s'explique que si le CO_2 reste adsorbé sur les sites fixant CO et O_2 qui sont les ions nickel superficiels comme le montrera plus loin l'étude des différentes interactions des gaz chimisorbés.

Ce désaccord peut s'expliquer par le fait que la comparaison directe de spectres infrarouges de composés à trois dimensions avec le spectre d'une structure bidimensionnelle qui fait intervenir non plus des forces d'interaction entre plusieurs liaisons chimiques bien définies mais l'influence d'une liaison solide-adsorbat sur la fréquence de vibration d'un groupement fonctionnel, ne semble pas permettre d'assimiler, dans tous les cas, une structure à trois dimensions à une structure bidimensionnelle.

Nous pouvons cependant dire, dès à présent, que la forme sous laquelle est adsorbé le CO_2, qui possède une bande à 1360 cm^{-1} nettement distincte de celle à 1420 cm^{-1} du CO adsorbé, est, de ce fait, différente de celle de l'oxyde de carbone chimisorbé, tout en gardant une certaine similitude en raison de la bande commune vers 1620 cm^{-1}.

II - Interaction des gaz

Les différents gaz sont adsorbés suivant les séquences indiquées. Mais toute adsorption d'un gaz est précédée d'une mise sous vide de l'oxyde de nickel à la température ambiante qui provoque la désorption de la fraction adsorbée réversiblement.

1/ Etape CO + O_2

L'adsorption d'oxygène sur une surface contenant de l'oxyde de car-

bone préalablement adsorbé est possible (46). Les résultats antérieurs (46) ont conduit à envisager, dans cette étape, la formation du complexe CO_3^-(ads) et la présence d'un excès de CO en phase adsorbée

$$n\ CO\ (ads) + Ni^{2+} + O_2\ (g) \longrightarrow CO_3^-\ (ads) + Ni^{3+} + (n-1)\ CO\ (ads)$$

Les mesures de conductivité électrique confirment la présence d'un produit d'interaction adsorbé sous forme ionique. L'analyse infrarouge de cette étape montre que l'oxygène réagit avec l'oxyde de carbone adsorbé de façon irréversible sous forme "pontée" car, dans les trois cas observés pour l'adsorption de CO seul, la bande à 1965-1970 cm^{-1} disparait après adsorption d'oxygène. Mais la spectroscopie infrarouge n'a pu mettre en évidence ni la formation d'un complexe intermédiaire adsorbé du type CO_3^- ni celle d'un produit de réaction gazeux ou adsorbé comme CO_2.

En effet, aucune nouvelle bande n'apparait dans le spectre tandis que celles déjà présentes à 1575 cm^{-1} (fig. 24) ou à 1620 cm^{-1} (fig.25) et à 1420 cm^{-1}, caractéristiques du CO adsorbé irréversiblement, demeurent inchangées. Deux hypothèses sont alors possibles : soit que l'oxygène réagit peu ou d'une façon différente avec l'oxyde de carbone adsorbé sur de l'oxyde de nickel comprimé en pastilles, soit que la formation du complexe CO_3^- (ads) n'est pas décelable à l'infrarouge parce que sa structure est très voisine sinon identique à celle de l'oxyde de carbone adsorbé irréversiblement.

La première hypothèse a été écartée après l'étude à la balance Mac Bain de la même étape $CO + O_2$ sur plusieurs comprimés silice-oxyde de nickel. Cette expérience a confirmé que l'adsorption de CO se fait comme sur l'oxyde de nickel non comprimé avec la différence que la quantité de CO adsorbée irréversiblement est plus importante (8,50 cm^3/g environ au lieu de 6,44 cm^3/g). L'adsorption ultérieure d'oxygène se fait en quantité plus grande que sur l'oxyde de nickel en poudre (8,23 cm^3/g au lieu de 4,32 cm^3/g) mais de façon également irréversible. Il semble donc que l'oxygène réagit avec tout l'oxyde de carbone adsorbé antérieurement.

La seconde hypothèse conduit à admettre que le complexe CO_3^- (ads) mis en évidence par d'autres méthodes (25), ne peut pas être différencié,

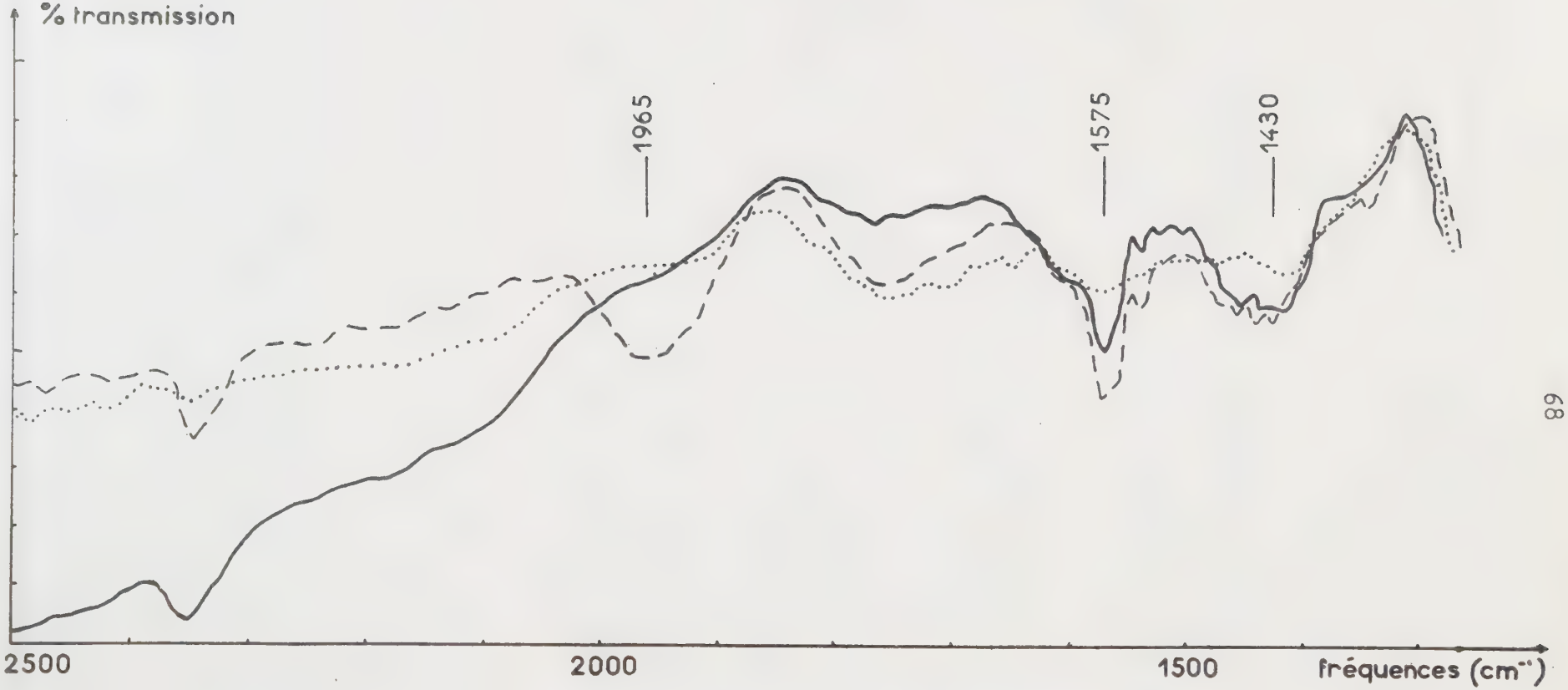

% transmission
1965
1575
1430
2500
2000
1500
fréquences (cm⁻¹)
..... spectre de base
____ CO ads. sous vide
—— CO ads. + O₂ sous 10 mm

FIG. 24

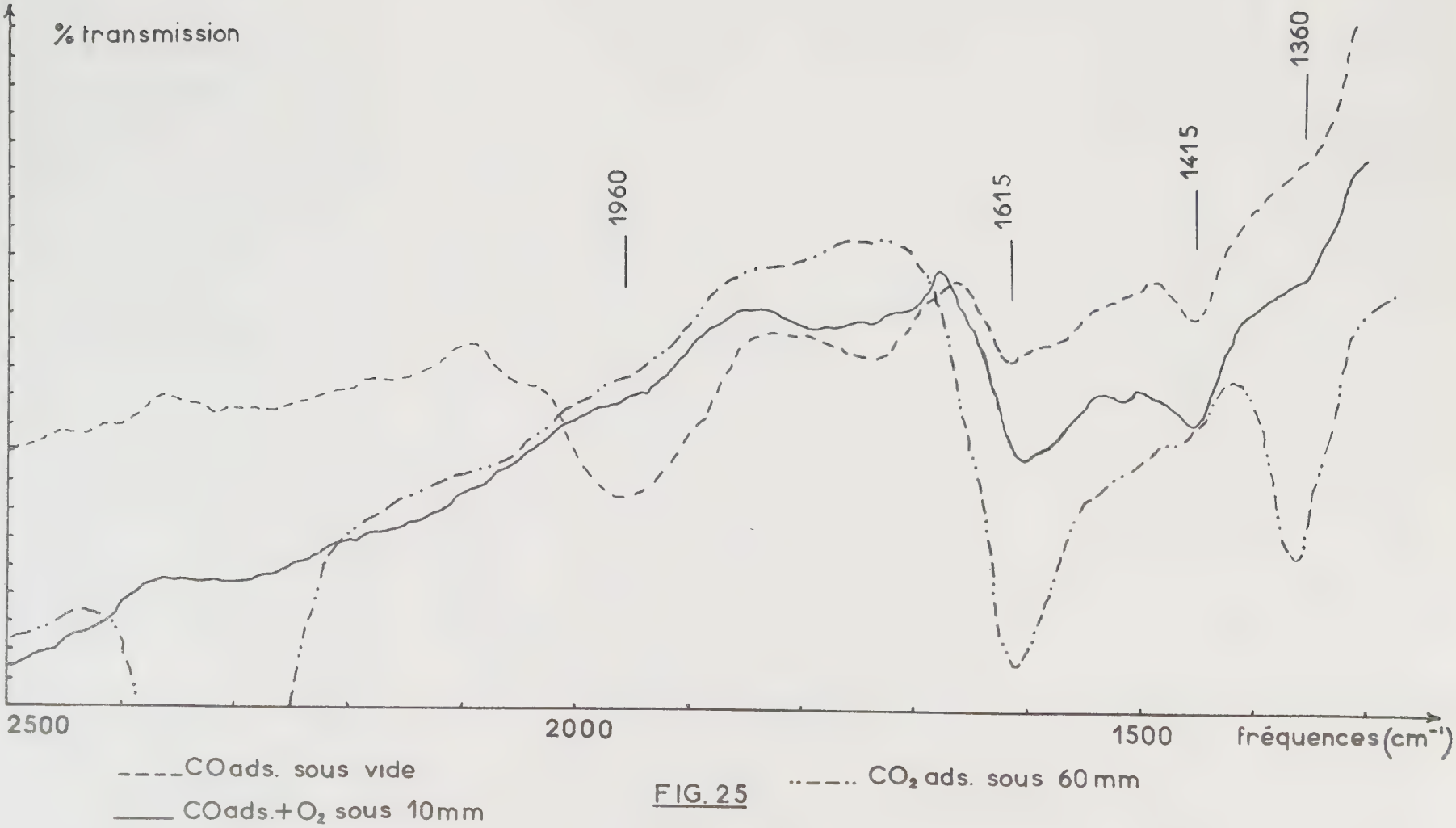

% transmission
1960
1615
1415
1360
2500
2000
1500
fréquences (cm⁻¹)
----CO ads. sous vide
——— CO ads. + O₂ sous 10 mm
-·-·-·- CO₂ ads. sous 60 mm

FIG. 25

par spectroscopie infrarouge, du CO adsorbé sur l'oxyde de nickel parce que ce dernier serait lui-même adsorbé, au moins partiellement, sous une forme CO_3 mais sans qu'il y ait transfert d'électrons. Nous avons tout d'abord essayé d'expliquer ce phénomène en supposant une interaction entre les ions oxygène du réseau cristallin et la molécule de CO adsorbée en l'absence d'oxygène. En effet, du fait de la forte compression exercée sur les pastilles d'oxyde de nickel et du chauffage à 200°C sous vide, les ions oxygène pourraient être rendus plus mobiles (56) et entreraient alors en réaction avec le CO adsorbé pour former un complexe CO_3^-. Afin de vérifier cette hypothèse, des pastilles silice-oxyde de nickel ont été confectionnées à basse pression (190 kgf/cm^2) sur lesquelles les adsorptions de CO seul puis d'oxygène ont été réalisées. Les spectres infrarouges obtenus (fig. 26) n'ont révélé aucune variation dans la position et dans l'intensité des bandes. Ainsi l'hypothèse, selon laquelle par compression et chauffage sous vide les ions oxygène sont rendus mobiles et réagissent avec le CO adsorbé, ne semble pas fondée. Le comportement, vis-à-vis de l'adsorption de CO, d'un oxyde de nickel comprimé ou non est donc essentiellement le même. D'autre part, il a été montré (25) (45) que l'oxyde de carbone s'adsorbe à température ambiante sur les ions nickel sans que les ions oxygène du réseau réagissent avec lui, puisque la désorption à 200°C régénère l'oxyde de nickel sans aucune perte de poids supplémentaire ni aucune trace, dans le piège à azote liquide, de CO_2 que la destruction de l'ion CO_3^{2-} réticulaire formé devrait engendrer.

$$CO(g) + 2\ O^{2-}(s) \longrightarrow CO_3^{2-}(ads) + 2\ e^-$$

$$CO_3^{2-}(ads) \xrightarrow{200°C} O^{2-} + CO_2(g)$$

La seconde tentative d'explication de la similitude des spectres avant et après l'admission d'oxygène sur le catalyseur contenant le CO adsorbé au préalable tient compte de la structure cristalline du solide. L'oxyde de nickel cristallise dans le système cubique à faces centrées (57) (fig. 27). Les trois plans d'ions nickel, les plus susceptibles de se trouver à la surface de la poudre, sont les plans 100, 110 et 111 (fig. 28-2, 28-3, 28-4). La concentration en oxygène dans les plans 110 étant faible et nulle dans les plans 111, il semble normal que le "CO ponté" et le "CO linéaire" viennent s'y fixer préférentiellement. Par contre, lorsqu'une molécule de CO s'adsorbe sur un ion Ni^{2+} se trouvant dans un plan 100, elle peut subir des

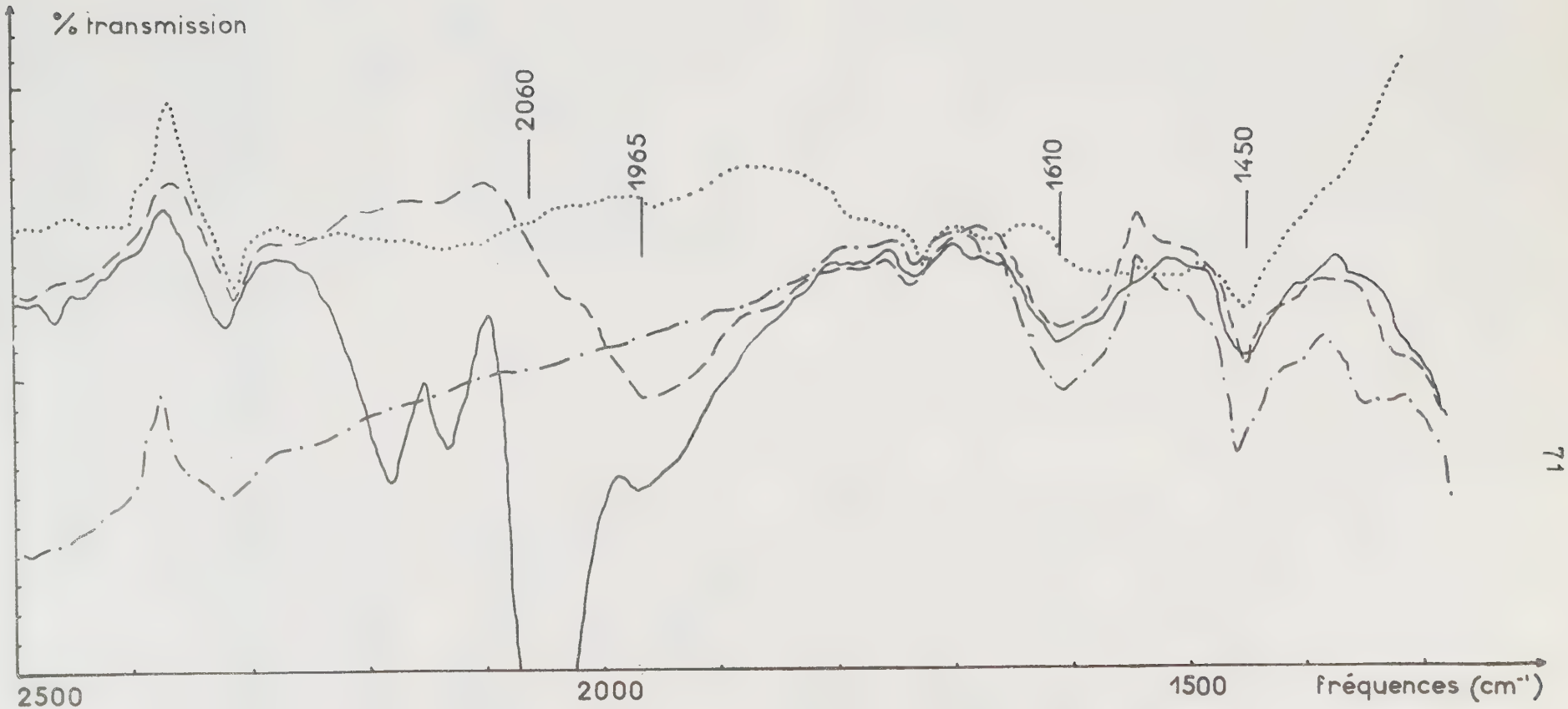

% transmission
2060
1965
1610
1450
2500
2000
1500
fréquences (cm⁻¹)
..... spectre de base
____ CO ads. sous 40 mm
---- CO ads. sous vide
_._._ CO ads. + O₂ sous 10 mm

FIG. 26

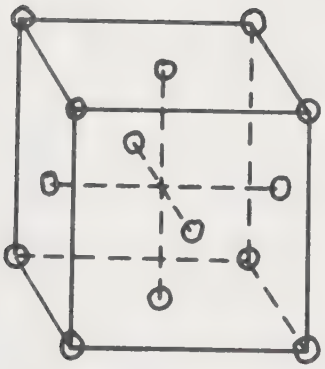


fig: 1 Maille élémentaire de l'oxyde de nickel

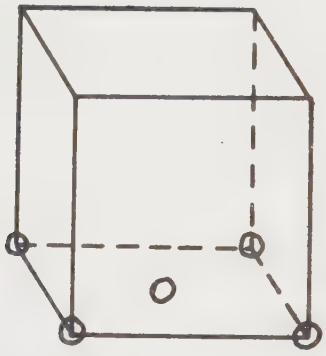


fig: 2 Plan 100

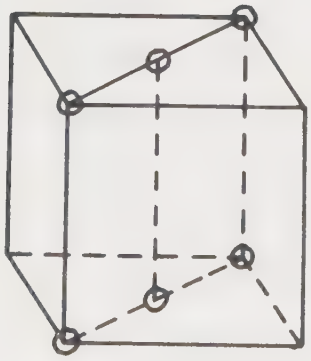


fig: 3 Plan 110

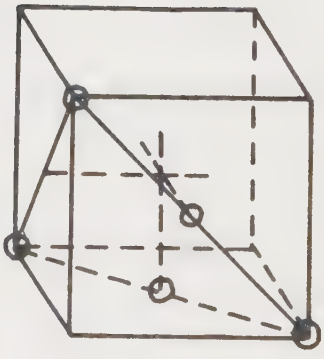


fig: 4 Plan 111

FIG.27 Système cristallin de l'oxyde de nickel

interactions de la part des quatre ions O^{2-} entourant Ni^{2+} et entrer en résonance avec ceux-ci (schéma 1) sans qu'il y ait formation d'individualité définie . La fréquence de vibration du groupement CO doit alors être perturbée. Lorsque maintenant, sur la suface contenant du CO adsorbé, s'adsorbe de l'oxygène sous forme O^-, ces ions viennent se fixer sur les ions Ni^{2+} libres (schéma 2). Dans ces conditions la molécule de CO (ads) entrerait en résonance avec les quatre ions O^- adsorbés voisins pour former un complexe chimisorbé pouvant être désigné alors par la formule CO_3^{2-} si l'oxyde de carbone a tendance à se lier avec deux des quatre ions oxygène voisins.

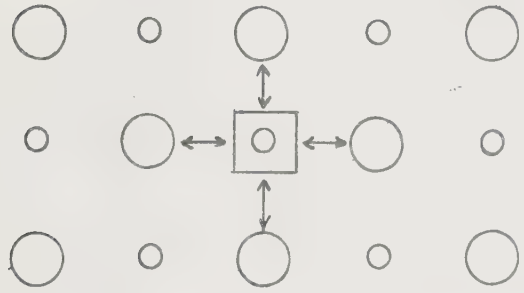


Schéma 1

ion Ni^{2+}

oxygène du réseau O^{2-}

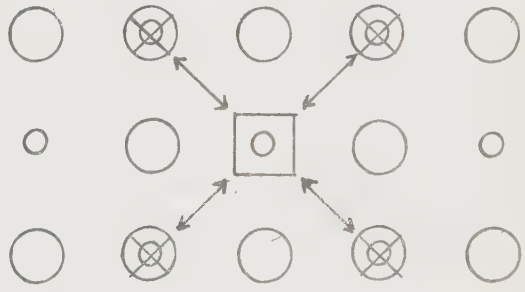


Schéma 2

oxygène ads. O^-

CO adsorbé

Puisque ces deux structures sont sensiblement identiques la différence des distances entre CO et les atomes d'oxygène du réseau d'une part et les oxygènes adsorbés d'autre part peut être compensée par la différence des forces d'interaction de ces deux types d'oxygène sur le CO adsorbé et il apparait alors logique que la spectroscopie infrarouge ne puisse les différencier.

Enfin le troisième type de spectre, caractérisé par la présence simultanée des bandes à 1620 cm^{-1} et 1575 cm^{-1} observées pour l'adsorption de CO seul, présente, après admission de l'oxygène, un comportement différent. (fig. 28). En effet, lorsque l'oxygène est mis en contact avec le catalyseur contenant du CO préalablement adsorbé de façon irréversible, la bande à 1620 cm^{-1} qui avait disparu lors de la mise antérieure sous vide, réapparait alors que la bande à 1965-1970 cm^{-1} du "CO ponté" disparait normalement. Ce résultat ne s'explique qu'en admettant que l'oxyde de carbone "ponté" réagit avec l'oxygène qui s'adsorbe sur les ions Ni^{2+} et voisins. Le composé engendré, probablement le complexe CO_3^- (45), prendrait alors la structure de

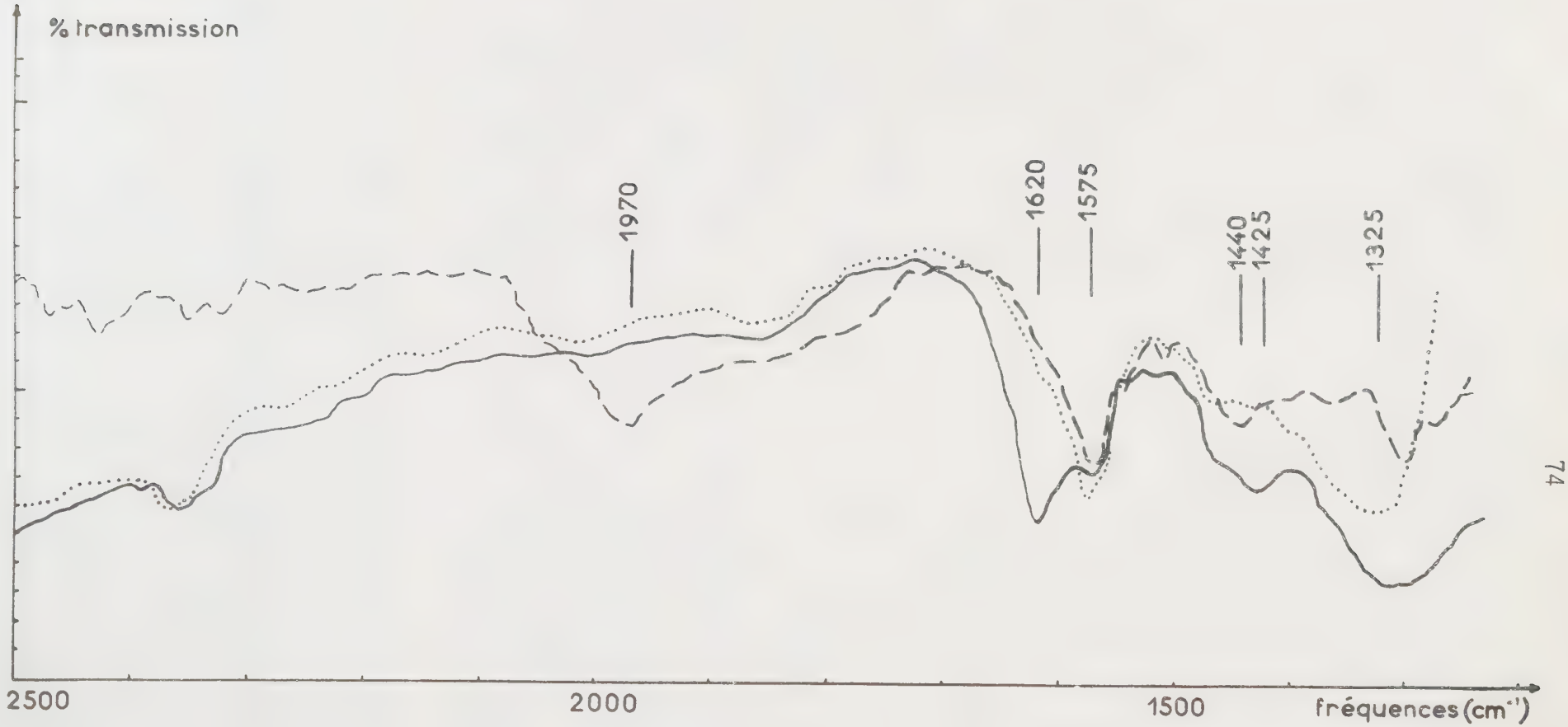

% transmission
1970
1620
1575
1440
1425
1325
2500
2000
1500
fréquences (cm⁻¹)
---- CO ads. sous vide
..... CO ads. + O₂ sous vide
____ CO ads. + O₂ sous 10 mm

FIG. 28

résonance imaginée plus haut (schéma 2). La mise sous vide de l'oxyde de nickel qui suit l'adsorption de l'oxygène provoque à nouveau la disparition de la bande à 1620 cm^{-1}, montrant que ces sites fixent faiblement l'oxyde de carbone. Toutefois, comme à aucun moment, la bande du CO_2(ads) à 1360 cm^{-1} n'est observée, il est conclu que cette espèce moléculaire ne peut se former par l'interaction de CO (ads) avec l'oxygène gazeux.

2/ Etapes $CO_2 + O_2$ et $CO_2 + CO$

L'introduction dans la cellule de l'oxygène sous 10 mm de Hg ou de l'oxyde de carbone sous 40 mm de Hg ne modifie aucunement le spectre infrarouge du gaz carbonique adsorbé irréversiblement au préalable (fig. 29). Cela tend à confirmer que l'oxygène comme l'oxyde de carbone ne peuvent donc plus s'adsorber sur de l'oxyde de nickel contenant du CO_2, en accord avec l'étude quantitative de la chimisorption (45) qui a mis en évidence l'effet d'empoisonnement du CO_2 sur l'adsorption des autres gaz.

3/ Etape $O_2 + CO_2$

Le gaz carbonique s'adsorbe réversiblement et irréversiblement sur l'oxyde de nickel noir ayant adsorbé préalablement de l'oxygène (46). La spectroscopie infrarouge révèle la présence de deux bandes identiques à celles obtenues lors de l'adsorption de CO_2 seul : 1620 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} (fig. 30). Leur intensité est nettement plus forte, montrant ainsi que la quantité de gaz carbonique adsorbé sur le catalyseur doit être plus importante dans cette étape que dans l'adsorption de CO_2 sur le catalyseur sans oxygène adsorbé antérieurement. Les résultats gravimétriques confirment ce fait. Le volume de CO_2 adsorbé sur l'oxyde de nickel stoechiométrique est de 14,20 cm^3/g alors que celui adsorbé sur une surface contenant de l'oxygène adsorbé préalablement est de 18,03 cm^3/g. Après mise sous vide de l'échantillon l'intensité des pics relatifs au gaz carbonique adsorbé irréversiblement reste également plus forte que sur un catalyseur ne contenant pas d'oxygène adsorbé.

Il apparait donc que le gaz carbonique s'adsorbe de la même façon sur l'oxyde de nickel que celui-ci ait adsorbé ou non de l'oxygène. Or les

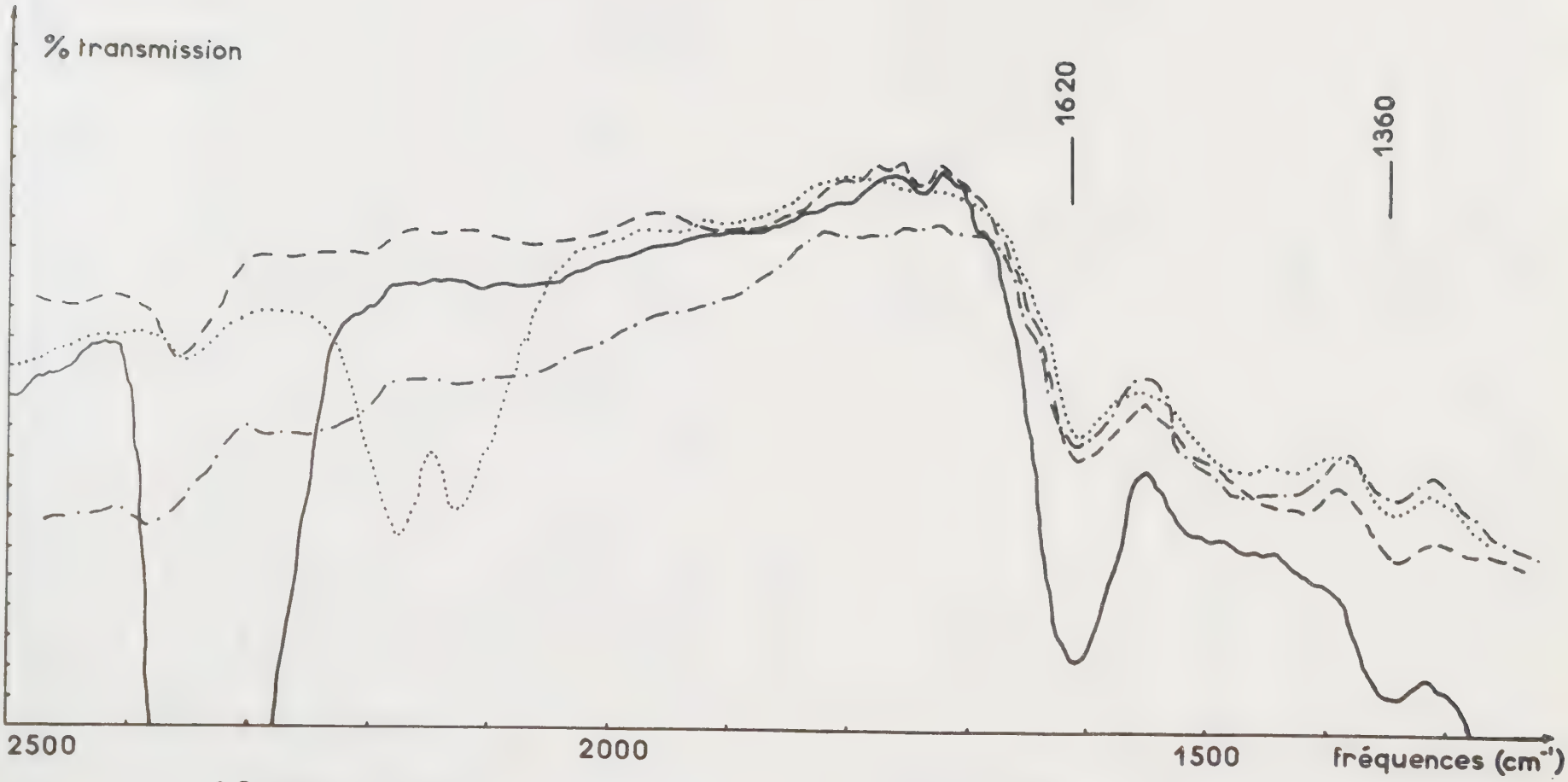

% transmission
1620
1360
2500
2000
1500
fréquences (cm⁻¹)
CO₂ ads. sous 60 mm
CO₂ ads. sous vide
CO₂ ads. + O₂ sous 10 mm
CO₂ ads. + CO sous 40 mm

FIG. 29

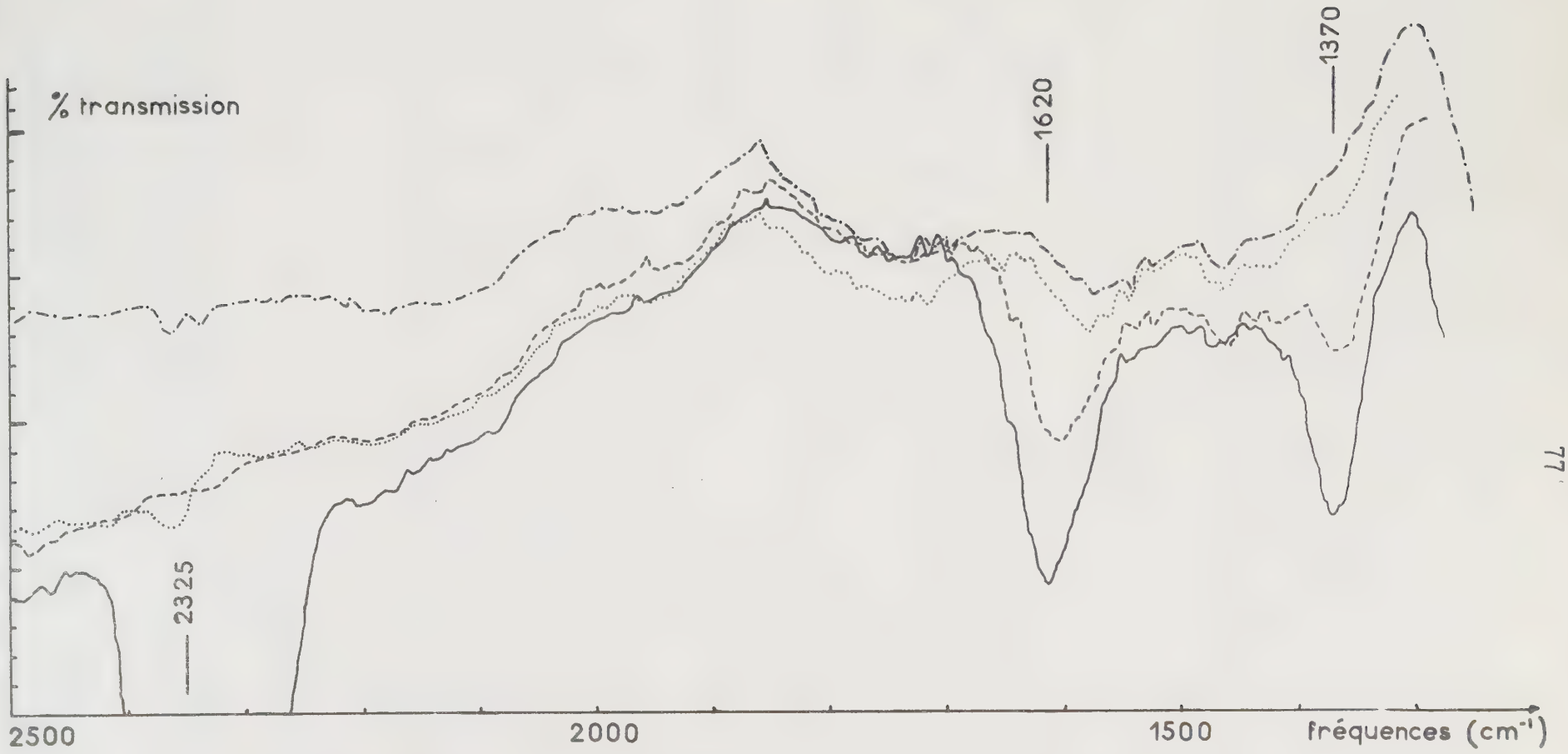

% transmission
1370
1620
2325
2500
2000
1500
fréquences (cm⁻¹)
spectre de base
O₂ ads. sous 10 mm
O₂ ads. + CO₂ sous 60 mm
O₂ ads. + CO₂ sous vide

FIG. 30

études antérieures ont montré d'une part que l'adsorption de CO_2 sur une surface oxygénée conduit à la formation du complexe CO_3^- (45), d'autre part que les sites sur lesquels se fixe le CO_2 ne peuvent être que ceux actifs dans l'adsorption de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, probablement les ions nickel. Il est donc nécessaire d'admettre ici une structure de résonance, identique à celle imaginée pour le CO, entre le gaz carbonique adsorbé et les quatre oxygènes du réseau ou les quatre ions oxygène adsorbés.

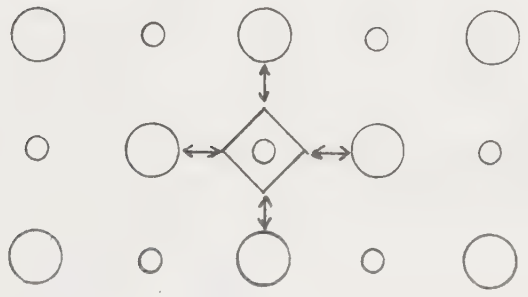


Schéma 3

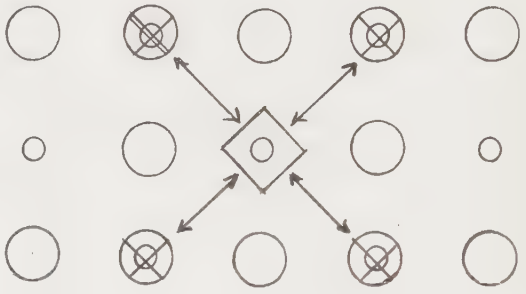
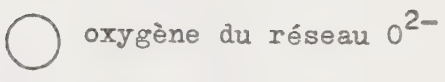
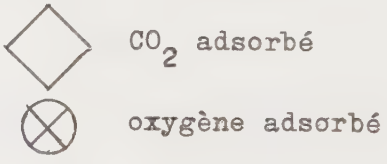


Schéma 4





Le schéma 3 représente le CO_2 adsorbé sur de l'oxyde de nickel pur alors que le schéma 4 montre l'adsorption du gaz carbonique sur une surface contenant de l'oxygène adsorbé. Les bandes d'absorption à 1420 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} qui caractérisent respectivement CO (ads) et CO_2 (ads), malgré la même structure de résonance proposée, résulteraient du fait que la première provient de la résonance d'une molécule d'oxyde de carbone alors que la seconde de celle de CO_2.

4/ Etape O_2 + CO

L'oxyde de nickel noir contenant de l'oxygène adsorbé antérieurement reprend sa couleur jaune au contact de l'oxyde de carbone.

Le spectre infrarouge, en plus des bandes dues au CO gazeux, possède les deux bandes à 1620 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} caractéristiques du CO_2 adsorbé (fig. 31). De plus le léger pic observé sur le spectre de base s'est

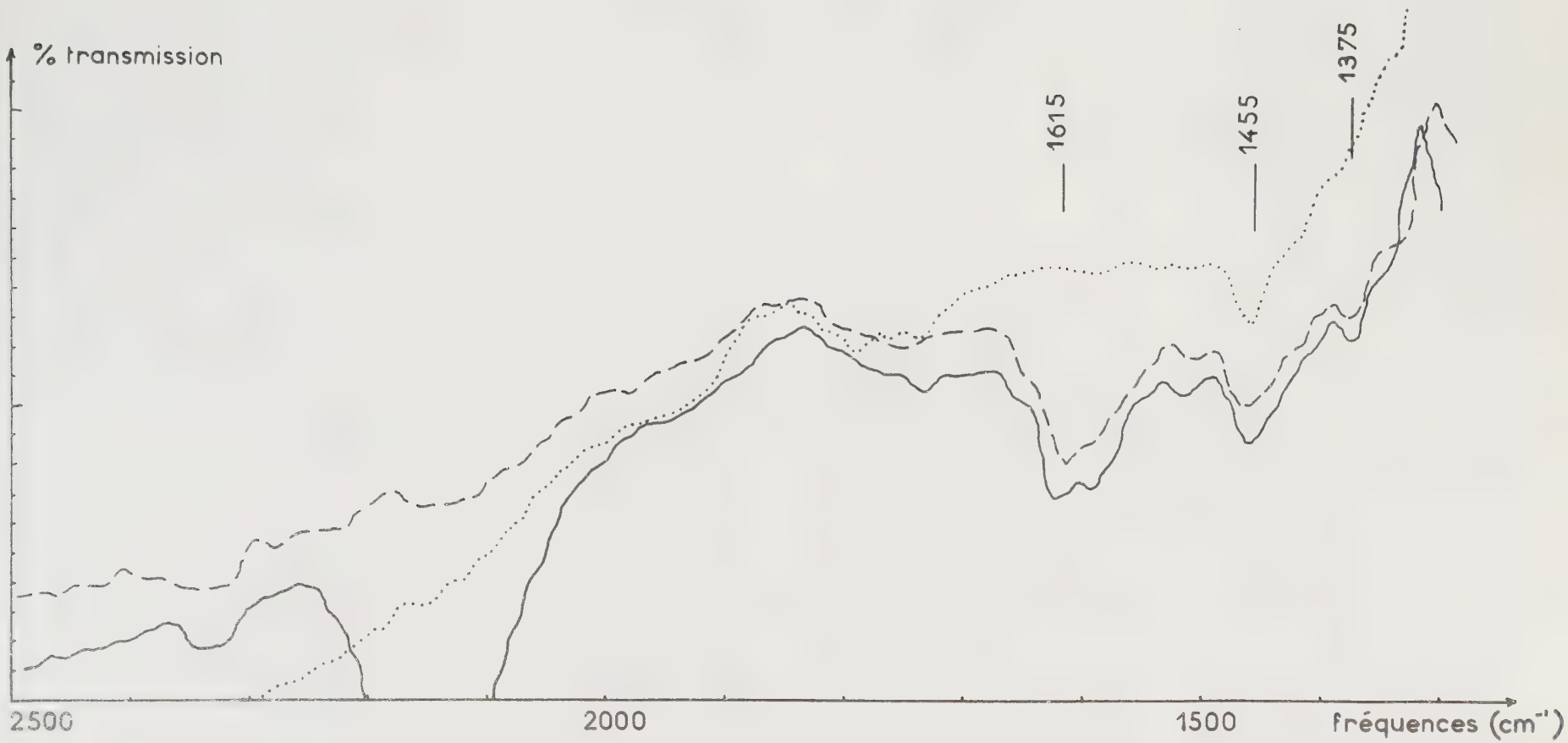

% transmission
1615
1455
1375
2500
2000
1500
fréquences (cm⁻¹)
..... O₂ ads. sous 10 mm
____ O₂ ads. + CO sous 40 mm
----O₂ ads. + CO sous vide

FIG. 31

quelque peu intensifié et élargi révélant ainsi la présence vers 1450 cm^{-1} d'une bande d'absorption de très faible intensité. Ainsi l'oxyde de carbone s'adsorbe principalement sur les sites Ni^{2+} occupés par l'oxygène adsorbé préalablement et non sur les sites encore libres car le spectre devrait être, dans ces conditions, celui de CO adsorbé et non pas celui de CO_2 adsorbé. L'oxyde de carbone entre donc en réaction chimique avec l'oxygène pour former du gaz carbonique qui s'adsorbe sur le catalyseur. Ce résultat est conforme à la réaction établie pour cette étape (45).

$$O^- (ads) + \underset{\text{noir}\\\text{conducteur}}{Ni^{3+}} + n\ CO\ (g) \longrightarrow CO_2\ (ads) + \underset{\text{vert}\\\text{isolant}}{Ni^{2+}} + (n-1)\ CO\ (ads)$$

De plus la calorimétrie (53) confirme ce mécanisme puisque la chaleur obtenue lors de l'adsorption de CO sur l'oxyde contenant de l'oxygène adsorbé est de 76 kcal/mole alors que la chaleur d'adsorption de CO sur NiO pur n'est que de 29 kcal/mole. Ce dégagement de chaleur plus intense ne peut résulter que d'une réaction chimique.

La spectroscopie infrarouge montre donc bien que les étapes O_2 + CO et CO + O_2 n'aboutissent pas aux mêmes produits adsorbés. Dans la première se forme en majeure partie du gaz carbonique adsorbé. Dans la seconde le spectre infrarouge ne révèle aucune trace de CO_2(ads) mais la présence d'une structure de résonance de forme CO_3.

III - Etude de la réaction

Pour effectuer la réaction d'oxydation CO + 1/2 O_2 sur le catalyseur, un mélange sensiblement stoechiométrique d'oxyde de carbone et d'oxygène a été introduit dans la cellule d'analyse infrarouge sous une pression de 5 mm de Hg environ. Dans ces conditions le gaz carbonique formé au cours de la réaction peut diffuser facilement dans la cellule et se condenser dans le piège à azote liquide situé à proximité de la cellule. La couche gazeuse en contact avec la surface du catalyseur peut ainsi se renouveler continuellement. En raison, d'autre part, de la forte exothermicité de la réaction (134 kcal/mole O_2) il est nécessaire d'introduire très lentement, au moyen

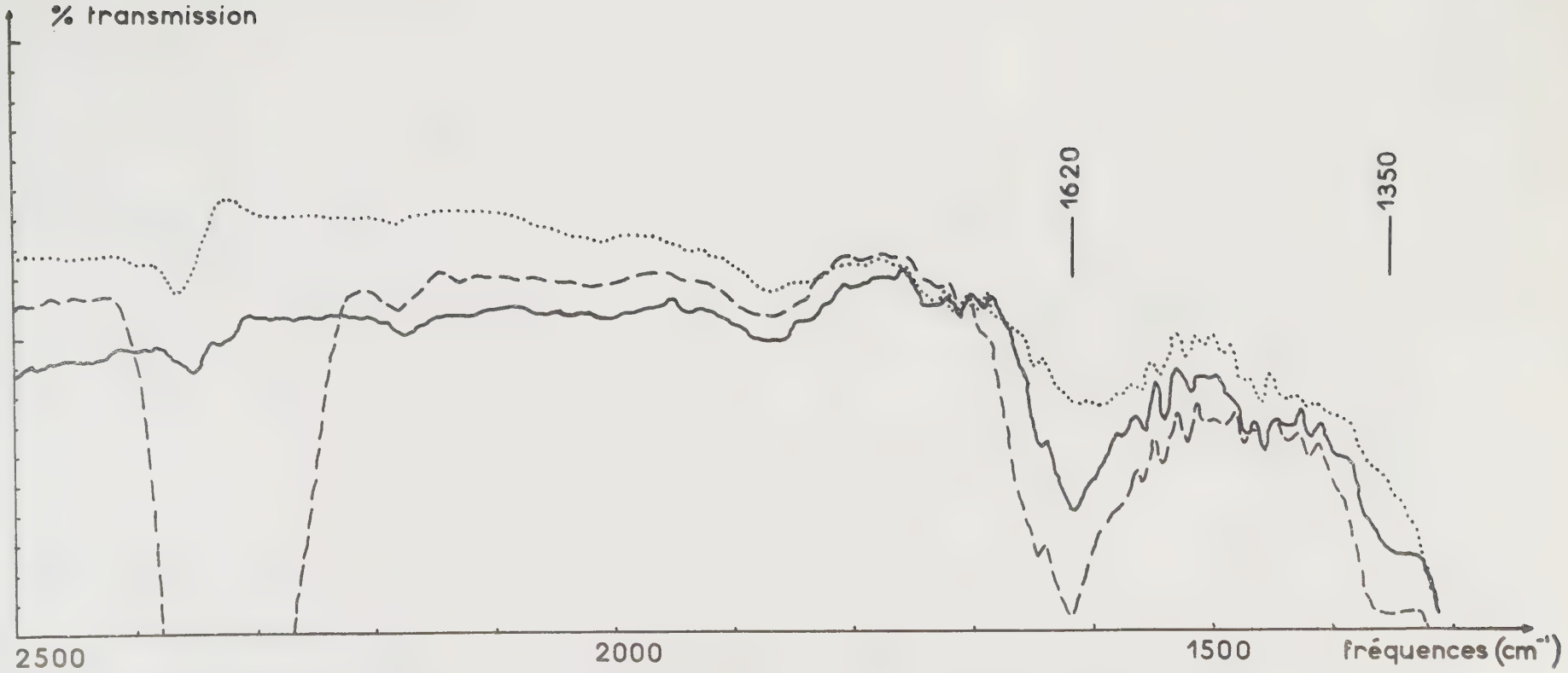
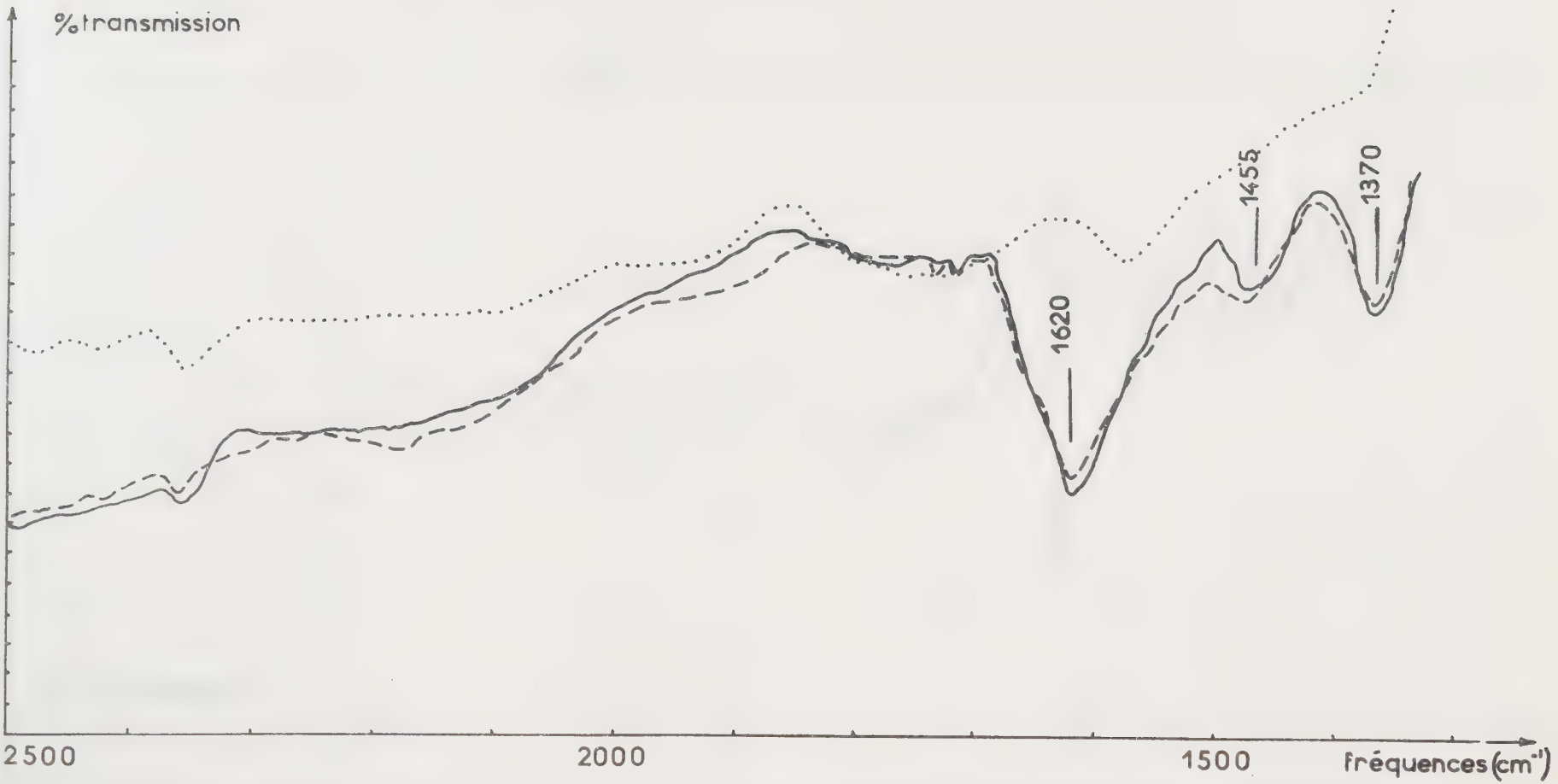

% transmission
1620
1350
2500
2000
1500
fréquences (cm⁻¹)
..... spectre de base
____ mélange (CO+O₂) sous 5mm
---- CO₂ ads. sous 60mm

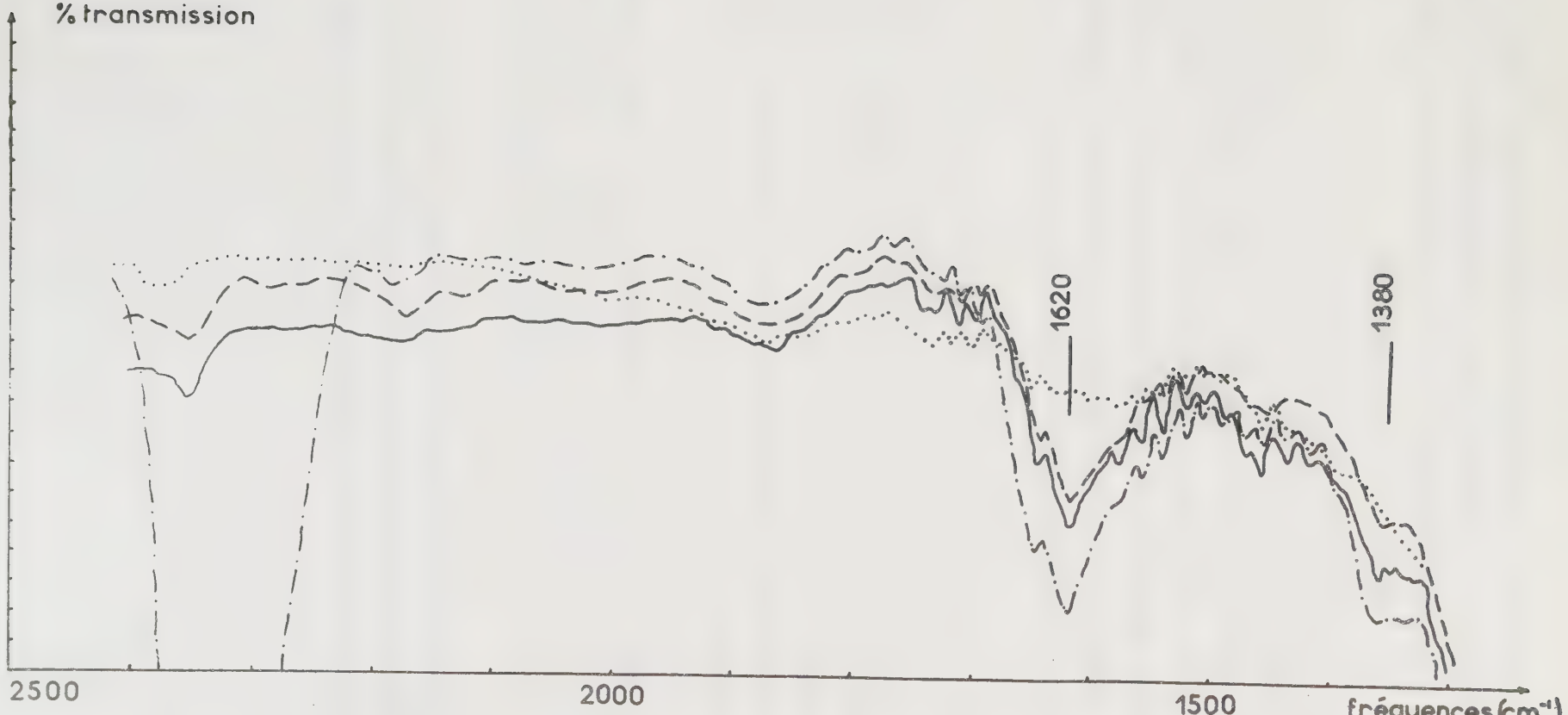
FIG. 32



..... spectre de base

—— mélange $(CO+O_2)$ sur prod. pur

FIG.33 ----$(CO+O_2)$ sur prod. 3 fois régénéré



spectre de base
$(CO+O_2)$ sur prod. 3 fois régénéré

FIG. 34

$(CO+O_2)$ sur prod. 6 fois régénéré
CO_2 ads. sous 60 mm

de la valve de FUGASSI, le mélange réactionnel pour éviter un échauffement trop fort des grains d'oxyde de nickel. Les spectres ont été enregistrés deux heures après l'introduction du mélange réactionnel. Deux types de spectres ont été obtenus.

Les premiers (fig. 32) présentent les deux bandes à 1620 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} caractéristiques du gaz carbonique adsorbé alors que les seconds (fig. 33) possèdent en plus de ces deux bandes un troisième pic net et intense vers 1450 cm^{-1} qui correspondrait à la bande de 1420-1430 cm^{-1} de l'oxyde de carbone adsorbé. Pour chacun des deux types de spectres la répétition de la réaction sur des catalyseurs régénérés sous vide à 200°C ne modifie aucunement l'allure des spectres (fig. 33 et 34).

Pour les catalyseurs dont les spectres comportent trois bandes d'absorption à 1620 cm^{-1}, 1450 cm^{-1} et 1360 cm^{-1}, il faut admettre que la surface du catalyseur contient des molécules adsorbées de CO_2 caractérisées par les pics à 1620 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} et des molécules de CO adsorbées dans la structure indiquée sur le schéma 2, c'est-à-dire en résonance avec des ions oxygène adsorbés. Cette structure correspondrait au complexe intermédiaire chimisorbé.

Lorsque les spectres ne présentent que les deux bandes de CO_2 adsorbé à 1620 cm^{-1} et 1360 cm^{-1}, il faut admettre que des molécules de CO_2 sont fixées sur la surface de l'oxyde de nickel dans la structure de résonance mais que celle-ci n'est pas un complexe intermédiaire.

En l'absence d'indications sur l'activité catalytique de nos comprimés, il ressort que l'étude infrarouge de la réaction d'oxydation elle-même n'apporte aucune précision supplémentaire sur le mécanisme de la réaction.

CONCLUSIONS GENERALES

Les travaux qui viennent d'être exposés avaient pour but d'une part de confirmer la présence d'une phase intermédiaire dans la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone en présence d'oxyde de nickel, d'autre part d'obtenir de nouvelles précisions sur les différentes individualités adsorbées par le catalyseur au cours de la réaction.

En effet, en catalyse de contact, la chimisorption d'un au moins des réactifs gazeux à la surface du catalyseur solide constitue l'étape initial du phénomène catalytique. Aussi l'étude de la liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant revêt-elle une importance considérable.

La spectroscopie infrarouge a fourni un nouveau moyen d'investigation de ces phénomènes superficiels car elle permet souvent de rendre compte directement des structures chimiques des complexes superficiels. Son emploi pour l'étude de l'oxydation de CO sur NiO a nécessité la réalisation d'un appareillage spécial qui permet de préparer le catalyseur dans les conditions requises, de chimisorber les différents gaz réactifs et d'enregistrer le spectre infrarouge de l'adsorbat.

La cellule d'analyse infrarouge que nous avons imaginée et construite, répond à ces exigences. Ses caractéristiques essentielles sont-d'une part la grande accessibilité de l'échantillon grâce à la présence, en son milieu, d'un rodage réfrigéré qui permet un démontage aisé, d'autre part sa bonne résistance à la chaleur et son excellente tenue au vide poussé. De plus ses petites dimensions ainsi que la forme de l'échantillon constitué par une pastille d'un mélange de silice et d'oxyde de nickel de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur qui est placée verticalement dans le microfour de la cellule, évite toute modification dans l'emploi du spectrographe Perkin-Elmer à double faisceau.

Il ressort de l'étude effectuée au moyen de cette cellule sur la chimisorption par l'oxyde de nickel des gaz réactionnels CO, CO_2, O_2, que les conditions de préparation du catalyseur, notamment la variation de la température de dissociation de l'hydroxyde de nickel en oxyde de nickel, ont une grande influence sur les spectres des gaz adsorbés. En effet les spectres d'absorption de CO (ads) qui présentent tous le même système de deux bandes à 2060 cm^{-1} et 1965-1970 cm^{-1} dues respectivement au "CO linéaire" et au "CO ponté", diffèrent par la présence simultanée ou non des bandes à 1620 cm^{-1} et 1575 cm^{-1} suivant que la température d'élaboration de NiO est plus ou moins élevée. Ce phénomène serait dû à des intensités différentes de l'énergie de liaison entre adsorbat et adsorbant.

L'étude infrarouge de l'adsorption d'oxygène sur l'oxyde de nickel ayant adsorbé préalablement du CO n'a révélé aucun changement dans le spectre de CO (ads) en dehors de la disparition de la bande à 1965-1970 cm^{-1} du "CO ponté". Or les autres méthodes (45) ont montré la formation, dans ces conditions, du complexe CO_3^- . Nous avons donc été conduit à imaginer une forme structurale de CO (ads) qui explique ces résultats. L'oxyde de carbone entrerait en résonance soit avec les ions oxygène du réseau voisins du site Ni^{2+} sur lequel il est adsorbé, soit avec les ions oxygène adsorbés sur les ions métalliques dans l'étape CO + O_2. Ainsi les interactions subies par le groupement CO seraient sensiblement identiques dans ces deux structures. Celles-ci ne seraient alors pas différenciées par la spectroscopie infrarouge.

L'étude de l'adsorption du gaz carbonique seul, puis des adsorptions successives d'oxygène et de gaz carbonique pour lesquelles les bandes d'absorption infrarouge à 1620 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} sont identiques, nous a également conduit à envisager une structure de résonance, semblable à celle de l'oxyde de carbone adsorbé, entre le gaz carbonique adsorbé sur les ions Ni^{2+} et les ions oxygène. EISCHENS (12) qui a également constaté la présence de ces deux bandes pour l'adsorption de CO_2 sur NiO, alors que, fait important, il n'a pu obtenir de spectre infrarouge de CO (ads), explique ces deux bandes par la présence à la surface du catalyseur d'un ion bicarbonate en raison de l'analogie avec les spectres connus des bicarbonates alcalins. Cette hypothèse, concernant l'adsorption de CO_2, conduirait dans notre cas, à admettre également la formation d'ions bicarbonates à partir de CO (ads) dont

les bandes caractéristiques à 1620 cm^{-1} et 1420 cm^{-1} se trouvent aussi dans les régions d'absorption des bicarbonates. Mais il est exclu que l'oxyde de carbone s'adsorbe sur l'oxygène réticulaire pour donner l'ion CO_3^- selon la réaction

$$CO + 2O^{2-} \longrightarrow CO_3^- + 3\ e^-$$

car la désorption ultérieure à 200°C engendrerait la production de gaz carbonique et entrainerait la réduction de l'oxyde de nickel, faits qui n'ont jamais été mis en évidence. De plus, la formation de l'ion bicarbonate selon EISCHNES ne permet pas d'expliquer l'effet d'empoisonnement du CO_2 sur les chimisorptions de CO et O_2.

Enfin WINTER (59), après avoir enrichi la surface de NiO en ^{18}O, n'a pas constaté l'échange de cet oxygène avec CO et CO_2 adsorbés à température ambiante. Or cet échange n'est possible que si CO et CO_2 s'adsorbent sur l'oxygène réticulaire.

Pour ces raisons nous n'avons pas estimé pouvoir comparer nos spectres des espèces chimisorbées avec ceux des substances tridimensionnelles. Mais nous avons tenté d'expliquer nos résultats en considérant les ions Ni^{2+} comme les seuls sites actifs à la surface de l'oxyde de nickel.

Références bibliographiques

(1) Yaroslavsky N.G., Terenin A.N., Dokl. Akad. Nauk.SSSR 1949,66, 885.

(2) Kurbatov L.N., Neuimin A.N., Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1949,68,341.

(3) Yates D.J.C., Sheppard N., Angell C.L., J. Chem. Phys. 1955, 23, 1980.

(4) Mc. Donald R.S., J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 850

(5) Eischens R.P., Pliskin W.A., Francis S.A., J. Chem. Phys. 1954, 22, 1786.

(6) Eischens R.P., Pliskin W.A., Francis S.A., J. Chem. Phys. 1956, 60, 194.

(7) Eischens R.P., Pliskin W.A., Adv. in Catalysis, Academic Press, Inc, vol X, 1, 1958

(8) Yang A.C., Garland C.W., J. Phys. Chem. 1957, 61, 1504-1512.

(9) Pickering H.L., Eckstrom H.C., J. Phys. Chem. 1959, 63, 512-517.

(10) Terenin A., Roev L., Spectrochim. Acta 1959, 11, 946-947.

(11) Taylor H.S., J. Am. Chem. Soc. 1931, 53,578.

(12) Eischens R.P., Pliskin W.A., Adv. in Catalysis, Academic Press, Inc, vol IX, 662, 1957.

(13) Schwab G.M., Schwab-Agallidis E., J. Am. Chem. Soc. 1949, 79, 1288.

(14) Eley D.D., Z. Elektrochem. 1956, 60, 797.

(15) Fahrenfort J.,Van Reijen L.L., Sachtler W.M.H., Z. Elektrochem. 1959, 63, (in press)

(16) Fahrenfort J., Hazebroek H.F., Z. Physik. Chem. N.F. 1959, 20, 105-110.

(17) Fahrenfort J., Van Reijen L.L., Sachtler W.M.H., Proceedings Symposium Mechanism of heterogeneous catalysis - Amsterdam - 1960.

(18) Hirota K., Kuwata K., Nakai Y. Bull. Chem. Soc. Japan 1958, 31, 861-864.

(19) Eischens R.P., Pliskin W.A., 2ème Congrès International de Catalyse - Paris - 1960.

(20) Suhrmann R., Wedler G., Adv. in catalysis, Academic Press, Inc, vol IX. 1957,223.

(21) Dell R.M., Stone F.S., Trans. Faraday Soc. 1954, 50, 501.

(22) Schwab G.M., Block J., Réunion Chim. Phys. Paris 1954.
Z. Physik. Chem. (N.F.) 1945, 1, 42.
Z. Elektrochem. 1954, 58, 756.

(23) Parravano G., Boudart M., New R — Ad. in Catalysis, Academic Press, Inc, New-York, 1955, vol VII, pp 50 ff.
(24) Teichner S.F., Morrison J.A., Trans. Faraday. Soc., 1954, 51,961.
(25) Marcellini R.P., Ranc R.E., Teichner S.J.,2ème Congrès International de Catalyse Paris 1960.
(26) Lagemann R.T., Nielsen A.H., Dickey F.P., Phys. Rev. 1947, 72, 4, 284.
(27) Rao K.N., J. Chem. Phy. 1950, 18, 2,213-214.
(28) Goldberg L., Müller E.A., Astrophys. J., 1953, 118, 397-411.
(29) Plyler E.K., Blaine L.R., Connor W.S., J. Opt. Soc. Am. 1955, 45, 2, 102-106.
(30) Plyler E.K., Blaine L.R., Tidwell E.D., J. Research Natl. Bur. Standards. 1955, 55, 4, 183-189.
(31) Nielsen H.H., Oetjen R.A., Physical Methods in Chimical Analysis W.G. Berl. vol.I. p. 371.
(32) Rank D.H., Guenther A.H., Saksena G.D., Shearer J.N., Wiggins T.A., 1957, 47, 8,686-689.
(33) Taylor H.S., J. Phys. Chem. 1926, 30, 145.
(34) Roberts J.K., Proc. Roy? Soc. 1935, A, 152, 445.
Richards, Thompson, Trans. Faraday. Soc., 1945, 41, 183.
Brown, Holliday, J. Sci. Instrum. 1951, 28, 27.
(35) Longworth R., Morawetz H., Chem. Ind. 1955, 1470.
(36) Olsen A.L., Anal. Chem. 1958, 30, 158.
(37) Vratny F., Graves B., Rev. Sci. Instrum. U.S.A., 1960, 31, 1, 65-66.
(38) Greenblatt M.H., Rev. Sci. Instrum. , 1958, 29, 8, 738.
(39) Gore R.C., Anal. Chem. 1950, 22, 7.
(40) Reinwein H., Z. Natuforschg., 1952, 7b, 270.
(41) Stimson M.N., O'Donnel M.J., J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 1805.
(42) Browning R.S. Wiberley S.E., Nachod F.C., Anal. Chem., 1955, 27, 7.
(43) Kirkland J.J., Anal. Chem., 1955, 27, 1537.
(44) Merlin A., Teichner S.J., C.R., 1953, 236, 1892.
(45) Teichner S.J., Marcellini R.P., Rué P., Adv. in Catalysis, Academic Press, Inc, vol. IX, 1957, 458.
(46) Marcellini R., Thèse. Lyon 1959.
(47) Brunauer, Emmett, Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309.
(48) Crawford B.L., Cross P.C., J. Chem. Phys., 1938, 6, 525.
(49) Sheline R.K., Pitzer K.S., J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 1107.

(50) Sheline R.K., J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 1615.
(51) Cable J.W., Nyholm R.S., Sheline R.K., J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 3373.
(52) Brumm G.O., Lynch M.A., Sesny W., J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 3831.
(53) Gravelle P.C. Communic. Section Lyonnaise Sté Chim. 5-5-1961.
(54) Miller F.A., Wilkins C.H., Anal. Chem., 1952, 24, 1253-1292.
(55) Parravano G., Domenicali C.A., J. Chem. Phys., 1957, 26, 359.
(56) Juillet F., Thèse. Lyon 1961.
(57) Rooksby, Acta Cryst., 1948, 1, 226.
(58) Garner W.E., J. Chem. Soc., 1947, 1239.
(59) Winter E.R.S., J. Chem. Soc., 1955, 2726.
Adv. in Catalysis, Academic Press, Inc, vol X, 1958, 196.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - Spectroscopie infrarouge

I - Spectres infrarouges des molécules diatomiques 8
A/ Spectres de rotation 9
B/ Spectres de vibration 12
C/ Spectres de rotation-vibration 16

II - Application à l'étude d'une structure fine 19

III - Spectroscopie infrarouge des gaz adsorbés sur solides. 24

CHAPITRE II - Techniques expérimentales

I - Cellule d'analyse infrarouge 29
A/ Description de la cellule 30
B/ Performances de la cellule 36

II - Préparation de l'échantillon
1/ Généralités 40
2/ Préparation du catalyseur 41
3/ Préparation de l'échantillon 42

III - Appareillage annexe 45

IV - Balance Mac Bain 47

V - Prise des spectres infrarouges 50

Pages

CHAPITRE III - Tésultats expérimentaux

I - Chimisorption des gaz purs O_2 - CO - CO_2

1/ Adsorption de l'oxygène 52
2/ Adsorption de l'oxyde de carbone 53
3/ Adsorption du gaz carbonique 64

II - Interaction des gaz

1/ Etape CO + O_2 66
2/ Etapes CO_2 + O_2 et CO_2 + CO 75
3/ Etape O_2 + CO_2 75
4/ Etape O_2 + CO 78

III - Etude de la réaction 80

CONCLUSIONS GENERALES 85

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 88

TABLE DES MATIERES 91

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ANALYSE INFRAROUGE DES POLYBUTADIENES

Vu :

Les Membres du Jury

MM. M. PRETTRE
Ch. EYRAUD
S. TEICHNER

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

H. GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 21 JUIN 1961

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS